

SÉRIE A, N° 1782

N° D'ORDRE :

2648

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Léon ENDERLIN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISSOCIABILITÉ
DES OXYDES ORGANIQUES : SUR QUELQUES TRANS-
FORMATIONS DES TÉTRAARYLNAPHTACÈNES ET
DE LEURS OXYDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Mars 1938 devant la Commission d'examen.

25 MARS 1938

MM. PASCAL..... *Président.*

E. DARMOIS..... } *Examineurs.*

DUPONT..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

SÉRIE A, N° 1782

N° D'ORDRE :

2648

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Léon ENDERLIN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISSOCIABILITÉ
DES OXYDES ORGANIQUES : SUR QUELQUES TRANS-
FORMATIONS DES TÉTRAARYLNAPHTACÈNES ET
DE LEURS OXYDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Mars 1938** devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL..... *Président.*

E. DARMOIS..... } *Examineurs.*
DUPONT..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires.</i>	H. LEBESGUE. A. FERNBACH. Émile PICARD. Léon BRILLOUIN. GUILLET. PÉCHARD. FREUNDLER. AUGER.	BLAISE. DANGEARD. LESPIEAU. MARCHIS. VESSIOT. PORTIER. MOLLIARD. LAPICQUE.	G. BERTRAND. ABRAHAM. Ch. FABRY. Léon BERTRAND. WINTREBERT. DUBOSQ. BOHN.
--------------------------------	--	---	---

PROFESSEURS

M. CAULLÉRY..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés). G. URRAIN..... T Chimie générale. Émile BOREL..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique. Jean PERRIN..... T Chimie physique. E. CARTAN..... T Géométrie supérieure. A. COTTON..... T Recherches physiques. J. DRACH..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure. Charles PÉREZ..... T Zoologie. E. RABAUD..... T Biologie expérimentale. M. GUICHARD..... Chimie minérale. Paul MONTEL..... T Théorie des fonctions et Théorie des transformations. L. BLARINGHEM.. T Botanique. G. JULIA..... T Mécanique analytique et Mécanique céleste. C. MAUGUIN..... T Minéralogie. A. MICHEL-LÉVY.. T Pétrographie. H. BÉNARD..... T Mécanique expérimentale des fluides. A. DENJOY..... T Application de l'analyse à la Géométrie. L. LUTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique. Eugène BLOCH... T Physique. G. BRUHAT..... T Physique. E. DARMOIS..... T Enseignement de Physique. A. DEBIERNE..... T Physique Générale et Radioactivité. A. DUFOUR..... T Physique. (P. C. B.). L. DUNOYER..... T Optique appliquée. A. GUILLIERMOND. T Botanique. M. JAVILLIER..... Chimie biologique. L. JOLEAUD..... T Paléontologie. ROBERT-LÉVY..... T Physiologie comparée. F. PICARD..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés). Henri VILLAT.... T Mécanique des fluides et applications. Ch. JACOB..... T Géologie. P. PASCAL..... T Chimie minérale. M. FRÉCHET..... T Calcul différentiel et Calcul intégral. E. ESCLANGON... T Astronomie.	M ^{me} RAMART-LUCAS T Chimie organique. H. BEGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale. FOCH..... T Mécanique expérimentale des fluides. PAUTHENIER..... Physique (P. C. B.). De BROGLIE..... T Théories physiques. CHRÉTIEN..... Optique appliquée. P. JOB..... Chimie générale. LABROUSTE..... Physique du Globe. PRENANT..... T Anatomie et Histologie comparées. VILLEY..... T Mécanique physique et expérimentale. COMBES..... T Physiologie végétale. GARNIER..... T Mathématiques générales. PÉRES..... T Mécan. théor. des fluides. HACKSPILL..... Chimie (P. C. B.). LAUGIER..... T Physiologie générale. TOUSSAINT..... Technique Aéronautique. M. CURIE..... Physique (P. C. B.). G. RIBAUD..... T Hautes températures. CHAZY..... T Mécanique rationnelle. GAULT..... Chimie (P. C. B.). CROZE..... Recherches physiques. DUPONT..... T Théories chimiques. LANQUINE..... T Géologie structurale et géologie appliquée. VALIRON..... T Mathématiques générales. BARRABÉ..... T Géologie structurale et géologie appliquée. MILLOT..... Biologie animale (P.C.B.). F. PERRIN..... Théories physiques. VAVON..... Chimie organique. G. DARMOIS..... Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique. CHATTON..... T Biologie maritime. AUBEL..... Chimie biologique. Jacques BOURCART. T Géographie physique et géologie dynamique. M ^{me} JOLIOT-CURIE. T Physique générale et Radioactivité. PLANTEFOL..... Biologie végétale (P.C.B.). CABANNES..... Enseignement de Physique. GRASSÉ..... Biologie animale (P. C. B.). PRÉVOST..... Chimie (P. C. B.).
--	---

Secrétaire..... A. PACAUD.
 Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A Monsieur le Professeur CHARLES DUFRAISSE

*En témoignage de ma respectueuse et
profonde gratitude.*

LIBRARY
UNIVERSITY OF
CHICAGO



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547125_0073

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE LA DISSOCIABILITÉ
DES OXYDES ORGANIQUES
SUR QUELQUES TRANSFORMATIONS
DES
TÉTRAARYLNAPHTACÈNES ET DE LEURS OXYDES**

Par M. ENDERLIN

INTRODUCTION

Alors que, dans le domaine de la chimie minérale, on avait depuis longtemps constaté l'absorption réversible de l'oxygène par des éléments tels que le mercure, l'argent, le cuivre, le baryum et leurs oxydes, la question de l'existence de ce même phénomène en chimie organique ne s'était pour ainsi dire pas posée.

Seule avait retenu l'attention des chercheurs la formation des peroxydes, et non leur dissociation. C'est pourquoi, si l'on trouve sur l'absorption de l'oxygène libre par les hydrocarbures, les aldéhydes et d'autres substances, des mémoires relativement nombreux, on ne rencontre sur la réaction inverse, la dissociation, que des indications plus ou moins vagues, notées au passage par quelques rares auteurs.

Le premier exemple de corps purement organiques, capables de rendre, à l'état libre, l'oxygène libre qu'ils ont absorbé, et qui aient fait l'objet de recherches systématiques, est celui des rubènes (1) ou tétraarylnaphtacènes (2).

En dehors de l'oxydabilité réversible, qui en est la propriété caractéristique, ces substances possèdent la faculté de

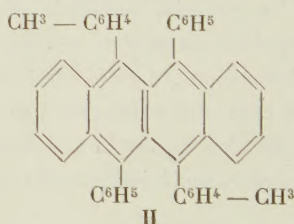
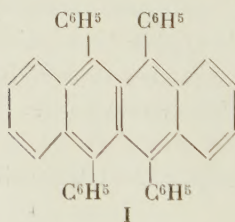
donner des termes d'oxydation intermédiaires, non dissociables, mais encore facilement réductibles en naphtacènes.

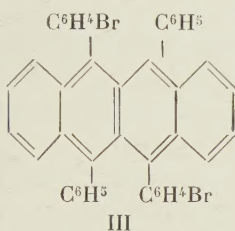
Pourtant l'étude de cette dernière propriété n'avait pas tenté les premiers auteurs qui se sont occupés de la question et qui ont fait porter tous leurs efforts sur la dissociabilité elle-même. A mon sens une lacune restait à combler. En effet, l'aptitude à donner des oxydes intermédiaires ne devait pas être étrangère à la faculté de former des oxydes dissociables. C'est pourquoi, j'ai voulu reprendre dès l'origine, et dans l'état où l'avait laissé le hasard de certaines découvertes, le problème des oxydes intermédiaires pour le soumettre à des recherches plus méthodiques.

Le seul naphtacène, dont les oxydes étaient partiellement connus au moment où j'ai commencé ce travail, était le tétra-phényl-9. 10. 11. 12-naphtacène (I). On avait pu le transformer successivement en un monoxyde (3) : RO, en un isomère de l'oxyde dissociable, l'isooxyde (4) : RO² et en un dérivé dihydroxylé (5) : R(OH)².

Une étude préliminaire de ces différents produits m'a permis de faire un certain nombre de mises au point nécessaires, et d'obtenir un nouvel isomère de l'oxyde dissociable, entièrement différent de l'isooxyde déjà connu, et que j'appellerai « pseudooxyde ».

Je me suis ensuite proposé de vérifier si l'existence des oxydes intermédiaires était un fait isolé, particulier au cas cité, ou s'il constituait un phénomène général, au moins chez les tétraarylnaphtacènes. Mon étude a porté principalement sur le bis(*p*. tolyl)-9. 11-diphényl-10. 12-naphtacène II (6) et le bis(*p*. bromophényl)-9. 11-diphényl-10. 12-naphtacène III (7).





L'expérience a montré que, conformément aux prévisions, ces naphtacènes présentaient des phénomènes d'oxydation et de réduction identiques à ceux du dérivé tétraphénylé, et qu'ils étaient capables, les uns comme les autres, de fournir les oxydes cherchés. C'est ainsi que j'ai pu préparer, pour chacun d'eux, les monoxydes, dihydroxydes, isooxydes et pseudooxydes attendus. Je me suis efforcé de faire de tous ces produits une étude chimique aussi complète que possible, en m'attachant spécialement aux relations très simples qui les relient entre eux, et qui joueront un rôle important dans l'établissement de leur constitution.

L'ensemble de ces recherches a été compliqué par le fait que les tétraarylnaphtacènes et leurs oxydes dissociables ne peuvent être oxydés ou réduits qu'en solution acide. Or, les uns et les autres sont déjà très sensibles à l'action des acides seuls, les premiers se transformant en isomères incolores, les « pseudonaphtacènes », et les seconds en isomères également incolores, les « pseudooxynaphtacènes ». Bien que ces isomérisations ne se fassent qu'en présence d'un acide fort, la possibilité de leur production en milieu oxydant ou réducteur acide est un danger continu de complication, aussi bien pour les réactions elles-mêmes que pour leur interprétation logique. Je me suis donc astreint à vérifier si chacun des oxydes obtenus appartenait bien à la série naphtacénique et non à la série pseudonaphtacénique et, pour cela, à préparer les pseudodérivés correspondants.

Une autre difficulté expérimentale venait de la grande tendance, que possèdent tous ces oxydes, à perdre, suivant le

cas, soit une, soit deux molécules d'eau, pour donner des substances contenant 2 atomes d'hydrogène de moins que l'hydrocarbure primitif, et qui ne sont autres que des hydrocarbures diaryldiarylènenaphtacéniques. Comme ces derniers se forment accessoirement, mais régulièrement, dans la plupart des réactions auxquelles les oxydes intermédiaires sont susceptibles de donner lieu, il m'a paru nécessaire de les soumettre également à une étude plus approfondie.

Ce travail purement chimique m'aurait semblé incomplet, s'il n'avait été accompagné d'une étude physico-chimique appropriée. En effet, une des inconnues, parmi celles qui présentent le plus d'intérêt pour la théorie de l'oxydabilité réversible des corps organiques, est celle de la forme chimique sous laquelle se trouve l'oxygène dans les divers oxydes. Alors que dans les uns, à propriétés chimiques normales, cet élément est manifestement fixé par des liaisons ordinaires, il aurait pu en être autrement pour les oxydes dissociables, dont la dissociabilité constitue, par elle-même, un phénomène chimique tout à fait anormal.

On aurait eu l'explication de cette anomalie, si on avait pu montrer, par exemple, que les oxydes dissociables étaient des produits formés par absorption d'énergie, donc instables, ou que leur molécule d'oxygène n'était pas liée, mais simplement associée aux naphtacènes, gardant intactes son individualité propre et sa forme moléculaire peu réactive (8).

Deux méthodes étaient de nature à nous renseigner sur ces points; l'une reposait sur les données de la Thermochimie, l'autre sur les résultats de la Magnétochimie.

La Thermochimie nous permettait, par la mesure des chaleurs de combustion de tous ces oxydes, d'évaluer les échanges d'énergie qui se manifestent dans leurs réactions de formation et de transformation. Alors que la formation des oxydes intermédiaires devait être exothermique celle des oxydes dissociables aurait pu être endothermique; leur production, sous l'influence des radiations lum i-

neuses, laissait ouverte la possibilité d'une absorption d'énergie, qui aurait expliqué l'instabilité des produits formés, et aurait ainsi donné l'explication souhaitée. C'est pourquoi l'étude de ce problème avait été entreprise presque aussitôt après la découverte de l'oxydabilité réversible des produits organiques; elle avait donné lieu à une publication préliminaire (9), dont les résultats se rapportaient surtout à l'oxyde dissociable. J'ai repris ce travail pour en confirmer les résultats, l'étendre aux autres oxydes et en tirer, s'il était possible, quelques conclusions sur les constitutions à établir.

Quant à l'hypothèse d'une simple association entre la molécule d'hydrocarbure et celle de l'oxygène, elle pouvait être vérifiée grâce aux propriétés magnétiques singulières de l'oxygène. A l'état moléculaire libre cet élément est, en effet, paramagnétique, alors que, dans les combinaisons organiques, il est habituellement diamagnétique. Si, par conséquent, dans l'oxyde dissociable, la molécule d'oxygène était simplement associée à l'hydrocarbure, elle devait garder, au moins en grande partie, son paramagnétisme. Mais celui-ci est tellement élevé par rapport au diamagnétisme du carbone et de l'hydrogène, que la présence d'une seule molécule d'oxygène libre aurait rendu fortement paramagnétique la molécule d'oxyde dissociable elle-même. C'est pourquoi, la détermination du signe et de la valeur de la susceptibilité magnétique de cet oxyde devait nous fournir des renseignements non équivoques sur la nature et le mode de liaison de l'oxygène contenu dans sa molécule.

Pour faciliter l'exposé des résultats obtenus, le présent travail sera divisé en 3 parties.

Dans la première, il sera question des produits accessoires : pseudotétraarylnaphtacènes et diaryldiarylènenaphtacènes; j'en indiquerai les modes de préparation et les propriétés.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude chimique des oxydes intermédiaires, non dissociables, mais réductibles, de tétraarylnaphtacènes ; on en étudiera, dans la mesure du possible, la constitution.

Dans la troisième partie enfin, on exposera l'étude physico-chimique de ces oxydes en relation avec leur constitution.

Ces recherches ont été effectuées sous la direction de M. le professeur Ch. Dufraisse. Qu'il me soit permis de redire ici, à mon Maître, toute la respectueuse affection que j'ai pour lui, et de lui exprimer ma profonde reconnaissance du dévouement inlassable avec lequel il s'est toujours occupé de moi. Nul souvenir ne me sera plus cher que celui des nombreuses années passées à ses côtés.

Je remercie également M. le professeur Delépine, Membre de l'Institut, des facilités qu'il a bien voulu m'accorder et du bienveillant intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner.

Que M. le professeur Pascal, grâce auquel j'ai pu mener à bien une partie du travail physico-chimique, veuille bien accepter aussi l'expression de ma plus vive gratitude.

Je ne saurais enfin oublier mes camarades de laboratoire et je remercie tout spécialement MM. Badoche, Willemart et Chovin, de l'aide, qu'en toute occasion, ils m'ont accordée.

1. Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et P. M. DEAN. — *C. R.*, **182** (1926), 1440.
 2. Ch. DUFRAISSE. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 1847.
 3. Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et L. ENDERLIN. — *C. R.*, **188** (1929), 1528.
 4. Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ. — *C. R.*, **191** (1930), 104.
 5. Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ. — *C. R.*, **193** (1931), 63.
 6. Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et A. WILLEMART. — *C. R.*, **187** (1928), 266.
 7. Ch. DUFRAISSE et N. DRISCH. — *C. R.*, **191** (1930), 619.
 8. Ch. DUFRAISSE. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **53** (1933), 834.
 9. Ch. DUFRAISSE et L. ENDERLIN. — *C. R.*, **191** (1930), 1321.
-

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

LES PSEUDOTÉTRAARYLNAPHTACÈNES

PARTIE THÉORIQUE

On a convenu d'appeler « pseudotétraarylnaphtacènes » des hydrocarbures incolores, isomères des tétraarylnaphtacènes, et obtenus par action des acides forts sur ces derniers.

Le premier de ces produits, qui ait été décrit, est le pseudotétraphényl-9.10.11.12-naphtacène, préparé par Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et leurs collaborateurs (1) en faisant réagir l'acide sulfurique concentré, ou les acides halogénés gazeux, sur le naphtacène correspondant. C'est un produit blanc, très stable, et complètement dépourvu de toutes les propriétés caractéristiques de la substance mère.

J'ai préparé et étudié les pseudodérivés des deux nouvelles séries indiquées, qui sont donc le pseudobis(*p*.tolyl) 9.11-diphényl-10.12-naphtacène et le pseudobis(*p*.bromophényl)-9.11-diphényl-10.12-naphtacène.

Préparation. — Tous ces produits s'obtiennent par action des acides forts sur les naphtacènes. L'acide le plus actif est l'acide sulfurique; à une concentration correspondant à 66° B., il provoque la transformation en quelques minutes. L'acide iodhydrique gazeux paraît aussi énergique que l'acide sulfurique pur; mais les acides bromhydrique et chlorhydrique agissent de façon beaucoup moins rapide. En

solution aqueuse, même fumante, aucun acide halogéné ne produit la transformation. A plus forte raison tous les acides organiques essayés, tels que les acides formique, acétique et oxalique, sont-ils sans effet.

Propriétés. — Les pseudotétraarylnaphtacènes sont des composés incolores, non fluorescents, doués d'une grande stabilité.

Ils ne présentent aucune réaction caractéristique. Mais il est intéressant de noter que, dans toutes celles auxquelles ils ont été soumis : essais d'oxydation, de réduction et de scission, ils n'ont jamais redonné la moindre trace de naphtacène.

Le parallélisme entre les modes de formation et les propriétés de tous ces produits s'avère complet. Un seul fait important à signaler : les pseudotétraarylnaphtacènes peuvent exister sous plusieurs formes isomères, dès que les quatre groupements aryliques substituants ne sont pas identiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — *Pseudobis(p.tolyl)diphénylnaphtacène* (2) $C^{44}H^{32}$.

Préparation. — a) *Par l'acide sulfurique.* — Dans un flacon de 500 cm³, bouché à l'émeri, on introduit 1 g. de bis(*p.tolyl*)-9.11-diphényl-10.12-naphtacène en dissolution dans 250 cm³ de benzène. On ajoute 5 cm³ d'acide sulfurique pur à 66° B. et on agite à froid. La teinte rouge caractéristique du naphtacène diminue bientôt, et, au bout de quelques instants, quand toute coloration a disparu, la réaction est terminée. On décante, on lave à l'eau et au bicarbonate de sodium, on sèche et on chasse le solvant.

b) *Par l'acide iodhydrique.* — A travers une solution de 1 g. de bis(*p.tolyl*)diphénylnaphtacène dans 250 cm³ de ben-

zène, on fait passer lentement, et à froid, un courant d'acide iodhydrique gazeux. Il se produit presque immédiatement, par suite d'une hydrogénation partielle, une mise en liberté d'iode, qui colore la solution en brun. Il devient donc difficile d'apprécier exactement la fin de la réaction, en se basant sur la disparition de la coloration du naphtacène. Celle-ci est complète après 1/2 heure environ. On élimine l'iode libéré par un lavage au bisulfite de sodium et on extrait le produit par évaporation de la solution benzénique.

Purification. — La résine, à laquelle conduisent l'un et l'autre de ces deux procédés, est constituée par le pseudobis-(*p*.tolyl)diphénylnaphtacène cherché. Lorsqu'on la fait recristalliser dans un mélange de sulfure de carbone et de ligroïne, on constate, à l'examen microscopique, que le produit déposé est formé de deux sortes de cristaux. Les uns ont l'aspect de longues aiguilles, les autres de rectangles massifs. D'après les résultats de l'analyse élémentaire, ces deux produits sont des isomères.

Séparation des isomères. — *Isomère A.* — On arrive à une très bonne séparation en traitant directement par la ligroïne (Eb = 25°-50°) la masse résineuse laissée par l'évaporation du benzène. Une partie de la résine entre en solution, alors que l'autre cristallise et reste insoluble. Cette dernière est composée presque uniquement de cristaux rectangulaires, qu'on obtient à l'état pur par une nouvelle cristallisation dans le benzène. Le produit ne retient jamais de solvant et fond directement au bloc Maquenne à 294°-295°. Le rendement est de 40 o/o environ.

Analyses. — Trouvé o/o : H, 6,03 ; 6,00 ; C, 93,90 ; 94,14. Calculé pour C⁴⁴H³² : H, 5,75 ; C, 94,24.

Isomère B. — En concentrant la ligroïne, on obtient l'isomère B sous forme d'aiguilles.

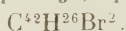
Purifié dans le benzène, ce produit en retient une certaine quantité et fond alors à 271°-272°, après avoir subi à 220°-221°

une première fusion, accompagnée de la perte du solvant. Purifié dans l'éther ou le sulfure de carbone il fond directement à 271° - 272° .

Le rendement est de 60 o/o.

Analyses. — Trouvé o/o : H, 5,92; 5,87; C, 93,93; 93,55. Calculé pour $C^{42}H^{32}$: H, 5,75; C, 94,24.

Pseudobis(p.bromophényl)diphénylnaphtacène (3)



Préparation. — Le pseudobis(p.bromophényl)-9.11-diphényl-10.12-naphtacène se prépare, comme le précédent, par action des acides forts sur le naphtacène. Les phénomènes observés sont identiques à ceux que nous venons de décrire; le mode de préparation est également le même; il conduit à un produit incolore, composé lui aussi de 2 isomères, dont l'un se présente sous la forme de losanges massifs et l'autre de longues aiguilles.

Séparation des isomères. — *Isomère A.* — Lorsqu'on traite ce mélange par le sulfure de carbone, les aiguilles se dissolvent aussitôt dans le nouveau milieu, alors que les losanges restent insolubles. Une décantation rapide donne déjà une bonne séparation. En répétant plusieurs fois cette opération, on obtient, avec un rendement de 30 o/o environ, le produit cristallisé en losanges. On le purifie une dernière fois dans le benzène. Il ne contient pas de solvant et fond directement au bloc Maquenne à 345° .

Les dosages de Br montrent qu'il est bien un isomère du naphtacène qui lui a donné naissance.

Analyses. — Trouvé o/o : Br, 23,13; 23,23. Calculé pour $C^{42}H^{26}Br^2$: 23,19.

Isomère B. — Par évaporation de la solution sulfocarbonique on obtient l'isomère cristallisé en aiguilles; on le purifie dans le benzène, dont il retient une certaine quantité sous forme de solvant de cristallisation; il perd ce dernier en fondant une première fois à 240° - 245° , pour se resolidifier et

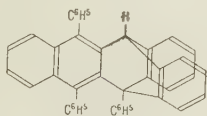
fondre définitivement à 295° . Dans l'éther, au contraire, il cristallise exempt de solvant et fond alors directement à 295° . Les rendements en produit pur, assez faibles à cause des pertes inévitables pendant la séparation, sont de l'ordre de 25 o/o.

Analyses. — Trouvé o/o : Br, 22,67. Calculé pour $C^{12}H^{26}Br^2$: 23,19.

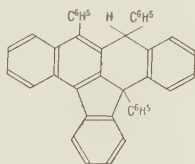
Constitution des pseudotétraarylnaphtacènes. — La constitution des pseudotétraarylnaphtacènes n'est pas encore établie définitivement. J'ai essayé, pour la déterminer, les effets de la scission oxydante.

L'ozone réagit bien sur le produit mis en suspension dans l'acide acétique ; mais la décomposition, par l'eau ou l'acide chromique, de l'ozonide formé, ne conduit qu'à des quantités si faibles de produits cristallisés, qu'il est impossible de les identifier. Il en va de même lorsqu'on oxyde directement l'hydrocarbure par l'acide chromique en milieu acétique à chaud.

Force est donc de s'en tenir, en attendant, à des analogies, et de voir quelle pourrait être la constitution des pseudonaphtacènes, en s'appuyant sur la seule connaissance de leurs propriétés et certaines considérations théoriques générales. C'est en procédant ainsi que Ch. Dufraisse (4) a pu proposer pour le pseudotétraphénylnaphtacène les formules I et II, sans pourtant marquer une préférence bien nette pour l'une ou l'autre.



I



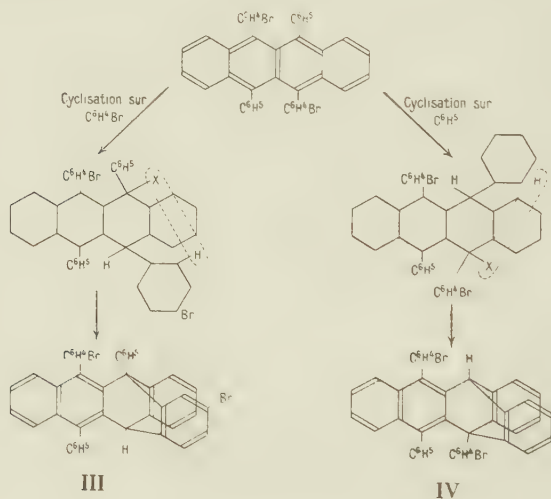
II

Or, il me semble qu'on peut donner en faveur de la première, au moins deux arguments. L'un repose sur les phénomènes d'isomérisie que je viens de décrire, l'autre sur les

analogies déjà constatées entre les tétraarylnaphtacènes et l'hexaphénylthane (5).

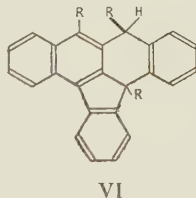
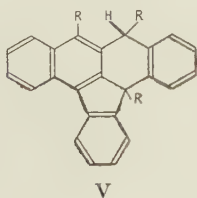
Nous avons vu, en effet, qu'à partir d'un tétraarylnaphtacène dont les 4 groupements aryliques étaient identiques, on n'obtenait qu'un seul pseudonaphtacène, alors qu'à partir d'un produit à deux paires de substituants différents, il s'en formait deux.

C'est la formule endophénylénique I qui rend compte de ces résultats de la façon la plus satisfaisante. Elle ne prévoit qu'une seule forme pour le pseudotétraphénylnaphtacène : quel que soit, en effet, le phényle sur lequel on fasse la cyclisation, on n'arrive qu'à des figures superposables les unes aux autres par simple translation. Elle admet, au contraire, 2 isomères dans le cas des dérivés diasubstitués tels que le bis(*p*.bromophényl)diphénylnaphtacène, puisqu'en partant de ces derniers, on peut faire la cyclisation envisagée, soit sur un groupement phényle simple, soit sur un groupement phényle substitué. On arrive alors à deux configurations distinctes, III et IV, non superposables l'une à l'autre, et qui doivent correspondre aux 2 isomères obtenus expérimentalement.

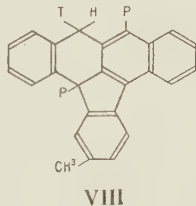
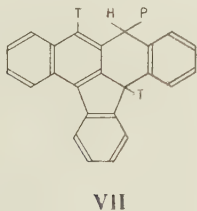


De plus, ces configurations restent les seules possibles; toute cyclisation différente, faite sur l'un ou l'autre des autres groupements substituants, conduirait à une image superposable à l'une des deux précédentes. Il y a donc, dans ce cas, accord complet entre les résultats expérimentaux et la théorie.

Si l'on adoptait, par contre, la configuration II, le pseudo-tétraphénylnaphtacène devrait déjà exister lui-même sous 2 formes, suivant que les 2 groupements phényle, fixés en position 11 et 12, sont du même côté (V) ou de part et d'autre (VI) du plan formé par le squelette naphtacénique. Or, jamais elles n'ont été observées.



Quant aux pseudobis(*p*.tolyl)diphényle et pseudobis(*p*.-bromophényle)diphénylnaphtacènes, ils devraient se présenter sous des formes plus nombreuses encore. En effet, avec chacun des hydrocarbures primitifs, la cyclisation prévue pourrait se faire, soit sur un groupement phényle simple P (VII), soit sur un groupement phényle substitué T (VIII).



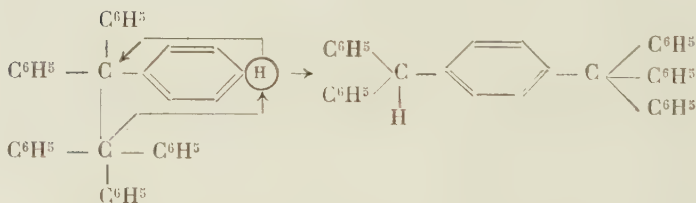
Mais, pour les mêmes raisons que tout à l'heure, chacune des substances résultantes pourrait elle-même exister sous une forme *cis* et une forme *trans*, ce qui porterait à quatre le nombre des isomères possibles pour chacun des pseudo-naphtacènes envisagés ; or, expérimentalement, on n'en a trouvé que deux.

Ce n'est pas là, nous en convenons, un argument décisif. Si des isomères, prévus par la théorie, n'ont pu être isolés, cela ne veut pas dire qu'ils n'existent pas. Mais il n'en reste pas moins que, pour le moment, c'est avec la première formule que les faits connus s'arrangent le mieux.

La formule I ainsi choisie devient d'autant plus vraisemblable que nous connaissons, dans la chimie de l'hexaphénylthane, des phénomènes d'une analogie incontestable. On sait depuis longtemps, en effet, que, sous l'influence des acides, l'hexaphénylthane s'isomérisé, lui aussi, de façon irréversible. Traité, dans un solvant approprié, par l'acide chlorhydrique, il se transforme avec un rendement de 90 o/o en *p*. benzhydryltétraphénylméthane.



ou

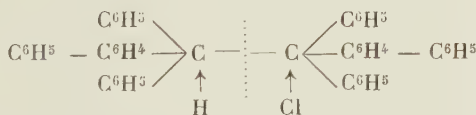


Le mécanisme de cette réaction, élucidé par Gomberg (6) et par Tchitchibabine (7), revient bien à fixer un noyau hexagonal en pont sur deux atomes de carbone primitivement triarylméthyliques (8).

C'est donc la formule générale I que nous retiendrons ; elle conduit à attribuer les structures III et IV à chacune

des paires de pseudotétrarylnaphtacènes préparés, sans que l'on puisse dire, toutefois, auquel des deux isomères il convient d'attribuer l'une ou l'autre des deux formes.

1. Charles MOUREU, Charles DUFRASSE et Gérard BERTHET. — *C. R.*, **185** (1927), 1085. — Charles MOUREU, Charles DUFRASSE et LÉON ENDERLIN. — *C. R.*, **188** (1929), 673.
2. LÉON ENDERLIN. — *C. R.*, **193** (1931), 1432.
3. LÉON ENDERLIN. — *C. R.*, **202** (1936), 495.
4. Charles DUFRASSE. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 1854.
5. Charles DUFRASSE. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **53** (1933), 837. — Charles DUFRASSE et L. VELLUZ. — *C. R.*, **201** (1935), 1394.
6. GOMBERG. — *Ber.*, **36** (1903), 376.
7. TCHITCHIBABINE. — *Ber.*, **41** (1908), 2421.
8. Il convient, néanmoins, de faire remarquer que cette isomérisation, si elle a été établie de façon indiscutable dans le cas de l'hexaphényléthane par les travaux de Gomberg et de Tchitchibabine, n'a pas pu être étendue à d'autres corps analogues. Ainsi, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, le diphénylmonobiphénylméthyle [SCHLENK, WEICKEL et HERZENSTEIN (*Lieb. Ann.*, **372** (1910), 8 et *Ber.*, **43** (1910), 1756) est transformé intégralement en diphénylmonobiphénylméthane et diphénylmonobiphénylchlorométhane, sans donner trace d'un isomère quelconque.



CHAPITRE II

LES DIARYLÈNEDIARYLNAPHTACÈNES

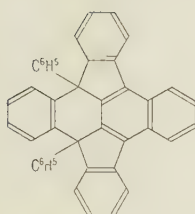
PARTIE THÉORIQUE

Lorsqu'on effectue, sans précautions spéciales, la préparation d'un tétraarylnaphtacène, et, en particulier, celle du tétraphénylnaphtacène à partir de l'éther chlorhydrique du diphénylphényléthinylcarbinol (1), on obtient toujours des proportions plus ou moins élevées de certains hydrocarbures, auxquels l'analyse élémentaire conduit à attribuer des formules contenant 2 atomes d'hydrogène de moins que les naphtacènes correspondants.

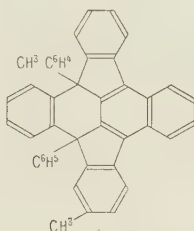
Ces mêmes produits peuvent être obtenus d'autre façon et en particulier, avec des rendements quantitatifs, par déshydratation des monoxydes ou des dihydroxydes de leur série.

Ce sont ces réactions régulières de formation qui nous avaient permis (2) de proposer la formule I pour représenter la constitution du premier d'entre eux, l'hydrocarbure $C^{42}H^{26}$, obtenu à partir du tétraphénylnaphtacène.

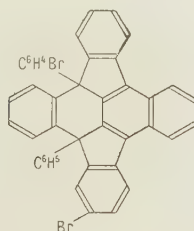
Cette structure très cyclisée, qui faisait du produit un diaryl-9.10-diarylène-9.12-10.11-dihydro-9.10-naphtacène, représente un état de très grande stabilité. Il est donc naturel que la matière organique y tende dès que les conditions expérimentales le lui permettent. C'est la raison pour laquelle on trouve ces produits, au moins en faible quantité, dans la plupart des réactions auxquelles les oxydes intermédiaires de tétraarylnaphtacènes ont été soumis.



I



II



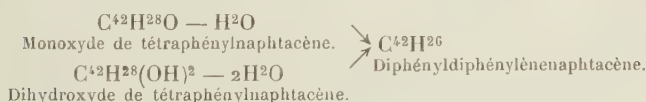
III

Préparation. — Les méthodes les plus pratiques d'obtention sont les suivantes :

a) *Extraction des produits résiduels de la préparation des tétraarylnaphtacènes.* — C'est surtout le tétraphénylnaphtacène préparé à partir de l'éther chlorhydrique du diphénylphényléthynylcarbinol, sans adjonction de bases tertiaires, qui contient de notables proportions d'hydrocarbure diaryldiarylène-1,4,5,8-tétrahydronaphtacénique.

L'extraction de ce dernier est facilitée par une insolubilité presque complète dans la plupart des solvants organiques ; il suffit donc d'épuiser le résidu par un solvant approprié, qui dissoudra le tétraarylnaphtacène et les autres produits, mais laissera l'hydrocarbure cherché intact.

b) *Déshydratation des monoxydes ou des dihydroxydes.* Ce mode de préparation revient à enlever une molécule d'eau aux premiers et deux molécules d'eau aux seconds, comme le montrent les schémas suivants, qui s'appliquent au cas du tétraphénylnaphtacène :



La déshydratation se fait facilement sous l'influence des acides anhydres. Nous reviendrons d'ailleurs sur cette réaction à propos de la constitution des oxydes intermédiaires susceptibles de la subir.

Propriétés. — Les diarylènediarylnaphtacènes sont des produits incolores, très peu solubles dans les solvants ordinaires. Cette insolubilité est telle qu'il est presque impossible de déterminer correctement leur poids moléculaire. Ils sont tous caractérisés par une très belle fluorescence violette, sensible encore à la dilution du millionième, qui permet de les déceler facilement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — *Diphényldiphénylènedihydronaphtacène.* $C^{42}H^{26}$.

Préparation. — a) *Par traitement des produits résiduaires de la préparation du tétraphénylnaphtacène.* — Dans un appareil à extraction, on épuise ces résidus au benzène jusqu'au moment où ils ont perdu toute coloration rouge. On les dissout ensuite dans le sulfure de carbone, on filtre la solution et on la concentre à faible volume; le produit cristallise lentement; on l'essore et on termine la purification par plusieurs lavages au benzène.

b) *Par déshydratation du monoxyde et du dihydroxyde.* — On dissout 1 g. de monoxyde dans 50 cm³ de benzène; on ajoute 5 cm³ d'acide sulfurique pur et on agite pendant 1/2 heure. Le liquide prend immédiatement une teinte violacée, et il se produit une précipitation au moins partielle du produit cherché. L'agitation terminée, on étend d'eau et on sépare par décantation la couche benzénique sans perdre la partie déjà précipitée. On extrait et on purifie par la méthode précédente.

Analyses. — Trouvé o/o : C, 94,6; 94,83; 94,93; H, 5,10; 5,03; 5,06. Calculé pour $C^{42}H^{26}$: C, 95,28; H, 4,95.

Le point de fusion du produit, pris au bloc Maquenne à feuille d'or, est de 430°.

II. — *Phényl-p.tolyl-phénylène-méthylphénylène-naphtacène* (3). $C^{44}H^{30}$.

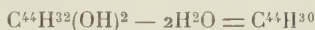
Préparation. — a) *A partir du monoxyde.* — La déshydratation du monoxyde :



demande ici quelques précautions. En effet, si on traitait ce produit par l'acide sulfurique pur, même à froid, on obtiendrait un produit jaune, qu'il serait impossible de débarrasser de sa coloration.

En revanche on arrive à un produit incolore, si l'on opère suivant la même technique, à froid, avec un acide sulfurique à 90 o/o, en limitant la durée de contact à 10 minutes.

b) *A partir du dihydroxyde.* — La déshydratation :



se fait bien sous l'influence de l'acide acétique bouillant. Après une heure la transformation est complète. On purifie par des lavages à l'éther et des cristallisations dans le benzène.

Analyses. — Trouvé o/o : H, 5,61 ; 5,67 ; C, 93,80 ; 93,42. Calculé pour $C^{44}H^{30}$: H, 5,41 ; C, 94,58.

Poids moléculaire. — Le poids moléculaire de ce produit est le seul qui ait pu être déterminé correctement ; encore a-t-il fallu avoir recours à la cryoscopie dans le camphre.

Trouvé : 512 ; 501. Calculé pour $C^{44}H^{30}$: 558.

Propriétés. — L'hydrocarbure $C^{44}H^{30}$ est incolore ; il cristallise habituellement avec une molécule de solvant, qu'il perd lentement sous l'action de la chaleur, à partir de 200° ; à 340° ce départ est accompagné d'une fusion totale et instantanée, suivie d'une resolidification. La fusion définitive se produit vers 370°.

Constitution. — Si nous admettons le même mécanisme

de formation que dans le cas précédent, nous obtenons pour ce produit la formule II; celui-ci est donc le phényl-10-tolyl-9-phénylène-9-12-méthylphénylène-10-11-dihydro-9-10-naph-tacène.

III. Phénylbromophényl-phénylène-bromophénylène-naphtacène. $C^{22}H^{24}Br^2$.

Préparation. — a) *A partir du monoxyde ou du dihydroxyde de bis(p.bromophényl)diphénylnaphtacène.* — Seul l'acide sulfurique pur se montre assez énergique pour effectuer la déshydratation du monoxyde; l'action de l'acide acétique, même à l'ébullition, s'avère très lente. Le produit précipite au fur et à mesure de sa formation, car il est à peu près insoluble dans le benzène. On le sépare par essorage; on l'obtient ainsi directement, avec un rendement de 90 o/o.

A partir du dihydroxyde, la déshydratation peut se faire par simple ébullition dans l'acide acétique ou par chauffage dans le benzène en présence d'iode. Mais dans ce dernier cas, même après plusieurs heures d'ébullition, la proportion de produit transformé ne dépasse pas 50 o/o.

Purification. — A cause de la faible solubilité du produit, la purification reste difficile. On peut pourtant procéder à une recristallisation dans le sulfure de carbone où la solubilité est de l'ordre de 0,5 o/100.

Analyses. — Les dosages de brome donnent des résultats cadrant assez bien avec ceux que l'on calcule en supposant le produit cristallisé avec une molécule de solvant (CS^2).

Trouvé o/o: Br, 21,25; 21,31. Calculé pour $C^{22}H^{24}Br^2 + CS^2$: 20,92.

Propriétés. — Le nouveau produit apparaît coloré en jaune. Ce fait n'a rien de très étonnant, malgré l'identité de structure de tous les produits. Quand on examine, en effet, le spectre d'absorption du diphényldiphénylènenaphtacène (déhydrorubène d'après l'ancienne nomenclature) donné par Badoche [4] on constate que ce produit possède une bande

d'absorption dans le proche ultra-violet entre 3 500 et 4 000 Å. Il semble tout à fait possible que l'introduction de deux atomes de brome dans la molécule suffise à provoquer un déplacement des bandes tel que le produit absorbe dans le visible et paraisse coloré.

Il fond au bloc à feuille d'or à 450°.

Constitution. — La constitution qu'il faut lui attribuer est celle d'un phényl-10-bromophényl-9-phénylène-9.12-bromophénylène-10.11-dihydro-9.10-naphtacène III.

1. DUFRAISSE. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **53** (1933), 792.

2. Ch. DUFRAISSE et LÉON ENDERLIN. — *C. R.*, **194** (1932), 183.

3. L. ENDERLIN. — *C. R.*, **197** (1933), 1332.

4. BADOCHÉ. — *Ann. de Chimie*, **20** (1933), 200.

DEUXIÈME PARTIE

LES OXYDES INTERMÉDIAIRES

Sous la dénomination générale d'oxydes intermédiaires nous comprenons tous les produits oxygénés des tétraarylnaphtacènes, autres que les oxydes dissociables. Ce sont donc les Monoxydes, les Dihydroxydes, les Isoxydes et les Pseudoxydes.

CHAPITRE PREMIER

LES MONOXYDES

RO

PARTIE THÉORIQUE

Les monoxydes répondent à la formule générale RO, dans laquelle R désigne l'un des trois tétraarylnaphtacènes indiqués, c'est-à-dire le tétraphénylnaphtacène, le bis(*p.* tolyl)-diphénylnaphtacène ou le bis(*p.* bromophényl)diphénylnaphtacène.

Modes de formation. — Les monoxydes s'obtiennent par fixation d'un atome d'oxygène sur les naphtacènes correspondants. On peut réaliser cette fixation de plusieurs manières.

a) *Formation par oxydation des naphtacènes.* — La réaction $R + O \rightarrow RO$ se fait sous l'influence des oxydants les plus variés. Il suffit habituellement d'agiter le naphtacène,

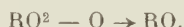
dissous dans un solvant approprié, avec une solution aqueuse de ces derniers. L'acide nitrique étendu, le permanganate de potassium et l'acide chromique donnent les meilleurs résultats.

Plusieurs remarques s'imposent en ce qui concerne l'emploi du permanganate.

Cet oxydant ne réagit qu'en solution acide ; en solution neutre ou alcaline, il reste sans effet.

La concentration de sa solution doit avoir une valeur bien déterminée ; quand elle est trop faible, ce n'est pas le monoxyde qu'on obtient, mais un produit dihydroxylé, dû à la fixation de 2(OH) sur le naphtacène.

b) *Formation par réduction des oxydes supérieurs.* — Les oxydes dissociables, traités par le zinc et l'acide acétique, donnent facilement les monoxydes, par perte d'un atome d'oxygène :



c) *Formation par déshydratation des dérivés dihydroxylés.* — Aux deux méthodes précédentes, on peut en ajouter une troisième : la déshydratation des dérivés dihydroxylés R(OH)^2 sous l'influence de la chaleur :



Cette réaction s'accompagne souvent de réactions accessoires ; dans le cas du bis(*p*.bromophényl)diphénylnaphtacène seulement, elle donne d'assez bons résultats pour constituer un mode de préparation pratique.

Propriétés physiques générales. — Les monoxydes de tétraarylnaphtacènes sont des produits incolores, qui retiennent habituellement du solvant de cristallisation. Ils possèdent alors deux points de fusion, dont le premier est accompagné de la perte du solvant et suivi de la resolidification du produit sec.

Ils sont solubles dans la plupart des solvants organiques, surtout dans le benzène et le sulfure de carbone ; ils le sont peu dans l'éther et pas du tout dans l'alcool.

Très stables à l'air et à la lumière, ils peuvent être conservés indéfiniment, sans altération apparente.

Propriétés chimiques générales. — Les monoxydes sont doués d'un certain nombre de propriétés chimiques caractéristiques. Seules seront envisagées ici celles qui établissent, en même temps que les modes de formation déjà décrits, leurs relations avec les autres oxydes intermédiaires.

a) *Action de la chaleur.* — Les monoxydes ne se dissocient pas sous l'influence de la chaleur et n'abandonnent d'oxygène à aucune température ; même leur fusion, qui se produit habituellement au voisinage de 300°, les laisse inaltérés.

b) *Action des réducteurs.* — Par contre, ils se laissent réduire avec une très grande facilité. Quand on les chauffe en présence de fer et d'acide acétique, l'atome d'oxygène est détaché de la molécule, et l'on retrouve intégralement le naphtacène primitif.

c) *Action des oxydants.* — Il n'est pas possible, en les oxydant, de passer à un oxyde supérieur. Ni l'acide nitrique à 20 o/o, ni l'acide chromique à froid ou à chaud, ni le mélange sulfochromique ne peuvent réaliser ce passage. Lentement à froid, plus rapidement à chaud, tous ces oxydants dégradent les monoxydes et conduisent à des produits de scission.

Action des déshydratants. — Les monoxydes perdent facilement une molécule d'eau pour donner les hydrocarbures diarylènediarylnaphtacéniques correspondants, dont nous avons déjà parlé :



Action du réactif de Grignard. — Les monoxydes ne réagissent pas sur le réactif de Grignard. L'oxygène ne s'y trouve donc pas sous forme d'oxhydryle (OH), comme aurait pu le laisser supposer leur formation sous l'influence du permanganate.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — LE MONOXYDE DE TÉTRAPHÉNYL-9, 10, 11 12-NAPHTACÈNE $C^{42}H^{28}O$.

Je ne rappelle ce composé, préparé pour la première fois par Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et moi-même (1), que pour donner plus d'homogénéité à l'ensemble de l'exposé, et pour mieux faire ressortir l'analogie existant entre les différents termes étudiés. Ses modes de préparation et ses propriétés ont déjà fait l'objet d'un travail approfondi (2).

II. — LE MONOXYDE DE BIS(*p*.TOLYL)-9, 11-DIPHÉNYL-10, 12-NAPHTACÈNE (3). $C^{44}H^{32}O$

*Préparation par oxydation
du bis(p.tolyl)diphénylnaphtacène.*
 $C^{44}H^{32} + O \rightarrow C^{44}H^{32}O$

1° *Oxydation par l'acide nitrique étendu.* — La meilleure technique à suivre est celle qui fut décrite dans la préparation du produit tétraphénylé (2). L'opération peut se faire à froid ou à chaud ; elle demande 2 heures dans le premier cas et 1/2 heure seulement dans le second.

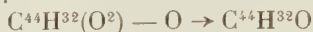
Par évaporation, les solutions benzéniques obtenues laissent déposer un produit bien cristallisé, souillé d'une petite quantité d'huile. On lave à l'éther ; le produit restant constitue le monoxyde cherché. Le rendement est de 75 o/o.

2° *Oxydation par le permanganate de potassium.* — On dissout 1 g. de bis(*p*.tolyl)diphénylnaphtacène dans 100 cm³ de benzène. Puis, on ajoute, par portions de quelques centimètres cubes et en agitant constamment, une solution aqueuse de permanganate à 1 o/oo, acidulée par 0 cm³ 5 d'acide sulfurique pur par litre. La réaction est terminée quand la décoloration du naphtacène est complète. Pour

parvenir à ce résultat, il faut à peu près 300 cm³ de solution permanganique. On dissout alors, au moyen du bisulfite, l'oxyde de manganèse précipité, on décante et on concentre la solution benzénique. Le produit obtenu est identique à celui que donne l'acide nitrique, mais les rendements sont un peu plus faibles et ne dépassent pas 65 o/o.

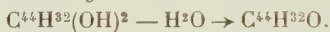
3° *Oxydation par le mélange sulfochromique.* — Dans ce cas, on agite à froid le bis(*p*.tolyl)diphénylnaphtacène, en dissolution dans le benzène, avec le mélange sulfochromique, jusqu'à décoloration.

Préparation par réduction de l'oxyde dissociable.



Cette réaction se produit sous l'influence du zinc et de l'acide acétique, suivant la technique décrite pour la réduction de l'oxyde dissociable de tétraphénylnaphtacène (2). Les rendements sont de l'ordre de 75 o/o.

Préparation par déshydratation du dérivé dihydroxylé.



On provoque cette déshydratation par chauffage du produit dans le vide.

Dans un tube à essai, on introduit la quantité de dérivé dihydroxylé à transformer; puis on y fait le vide à la trompe à eau et on chauffe lentement au bain d'huile; on porte la température à 175°-200° et on l'y maintient pendant 10 minutes; la déshydratation, avec transformation en monoxyde, se manifeste par une légère effervescence. Malheureusement cette réaction, très simple, est accompagnée de la formation d'une assez grande quantité de résine, et les rendements en monoxyde pur ne sont que de 50 o/o.

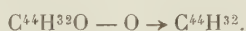
Purification. — Les produits obtenus par ces différentes méthodes sont identiques. On les purifie par recristallisation dans le benzène.

Analyses. — Trouvé o/o : H, 5,74 ; 5,40 ; C, 91,54 ; 91,03. Calculé pour $C^{44}H^{32}O$: H, 5,60 ; C, 91,65.

Propriétés physiques. — Purifié dans le benzène, le monoxyde de bis(*p*.tolyl)diphénylnaphtacène retient du solvant de cristallisation et se présente sous forme de prismes hexagonaux plus ou moins allongés. Il possède alors deux points de fusion qui sont respectivement 175° et 265°.

Dans le sulfure de carbone, au contraire, il cristallise en petites pyramides, exemptes de solvant, qui fondent directement au bloc Maquenne à 265°.

Propriétés chimiques. — 1° *Action des réducteurs.* — Retour au bis(*p*.tolyl)diphénylnaphtacène. Cette réduction se fait sous l'influence du fer et de l'acide acétique suivant la technique décrite pour le tétraphénylnaphtacène (2) :



La masse cristalline obtenue se compose uniquement de bis(*p*.tolyl)diphénylnaphtacène. La réduction est donc quantitative.

2° *Action des déshydratants.* — La technique à employer pour enlever à ce produit une molécule d'eau et le transformer en hydrocarbure diaryldiarylénaphtacénique a déjà été décrite dans le chapitre consacré à ces produits.

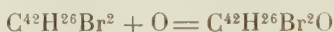
3° *Action du réactif de Grignard.* — Il était indispensable de vérifier, à l'aide de ce réactif, si l'atome d'oxygène des monoxydes ne se trouvait pas dans la molécule sous forme de groupement (OH). Sous cette dernière forme, en effet, il aurait réagi sur l'iodure de méthylmagnésium en libérant une quantité de méthane proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène actif présents (4).

Or, traité dans des conditions expérimentales déterminées (5), le monoxyde de bis(*p*.tolyl)diphénylnaphtacène, ne donne pratiquement pas de dégagement gazeux ; il ne contient donc pas de groupement (OH).

En effet, dans un premier essai sur 0 g. 1958 de substance, je n'ai obtenu que 1 cm³ de gaz au lieu de 7 cm³ 5, calculés pour 1 (OH). Un deuxième essai fait sur 0 g. 216 n'a donné également que 1 cm³ de gaz au lieu de 8 cm³. Le faible dégagement observé doit être imputé à des traces d'humidité dont l'introduction est inévitable au cours de la manipulation.

III. — LE MONOXYDE DE BIS(*p*.BROMOPHÉNYL)-9.11-DIPHÉNYL-10.12-NAPHTACÈNE $C^{42}H^{26}Br^2O$

Préparation. — a) *Par oxydation du bis(p.bromophényl)-diphénylnaphtacène.*



Les agents oxydants qui ont donné les meilleurs résultats dans le cas présent, sont l'acide nitrique et le permanganate de potassium.

Avec l'acide nitrique on opère de la même façon que pour le monoxyde de tétraphénylnaphtacène; le rendement en produit purifié est de 60 o/o. Avec le permanganate de potassium, au contraire, il faut se conformer à la technique indiquée pour l'obtention du monoxyde de bis(*p*.tolyl)-diphénylnaphtacène; les rendements, un peu meilleurs, peuvent alors atteindre 70 o/o.

b) *Par réduction de l'oxyde dissociable.*



La technique à suivre est encore la même que dans le cas du bis(*p*.tolyl)diphénylnaphtacène; les phénomènes observés sont analogues sauf que l'on obtient plus facilement des traces de tétraarylnaphtacène, dues à une réduction plus

avancée du monoxyde. Les rendements sont pratiquement quantitatifs.

c) *Par déshydratation du dérivé dihydroxylé.*



Contrairement à ce qui se passe dans le cas du dihydroxydihydrobis(*p*.tolyl)diphénylnaphtacène, cette déshydratation donne ici d'excellents résultats. Il suffit de porter lentement le dérivé dihydroxylé à la température de 200°, en chauffant au bain d'huile et en faisant le vide à la trompe à eau. Il se produit une effervescence due à la décomposition ; le produit se colore légèrement, se mouille, et finit par fondre entièrement.

Après refroidissement on a une résine rosée, qui, dissoute dans le benzène, présente la coloration et la fluorescence caractéristique d'une solution de tétraarylnaphtacène. Mais par évaporation on obtient le monoxyde avec un rendement pratiquement quantitatif malgré les traces de tétraarylnaphtacène et d'hydrocarbure diphénylènediphénylnaphtacénique, qui prennent naissance en même temps.

Purification. — La purification du produit obtenu se fait par recristallisation dans le benzène.

Analyses. — Trouvé o/o : Br, 22,57. Calculé pour $\text{C}^{42}\text{H}^{26}\text{Br}^2\text{O}$: 22,63.

Propriétés physiques. — Recristallisé dans le benzène, le monoxyde de bis(*p*.bromophényl)diphénylnaphtacène retient du solvant, qu'il perd dans une première fusion au voisinage de 220° ; la fusion définitive se produit à 274°-276°.

Purifié dans le sulfure de carbone, le même produit se présente exempt de solvant et fond directement à 284°-285°. Ce point est nettement supérieur au précédent, probablement parce que, dans le premier cas, le chauffage préalable a entraîné une détérioration partielle par déshydratation.

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques ont été indiquées dans la partie théorique. Seule l'action des oxydants mérite une mention spéciale.

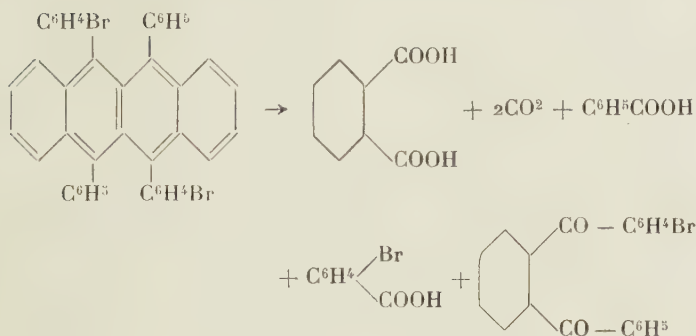
Action des oxydants. — a) *Essai de passage aux oxydes supérieurs.* — Tous les essais entrepris pour passer, par voie chimique, de ce monoxyde aux oxydes supérieurs ont échoué. Avec les oxydants faibles aucune réaction ne se produit; avec les oxydants forts, c'est la scission que l'on obtient.

b) *Scission oxydante.* — L'acide chromique, employé à chaud en solution acétique, donne les meilleurs résultats. Parmi les produits de dégradation obtenus, j'ai pu caractériser, à côté de substances telles que l'acide benzoïque et l'acide phtalique, l'acide *p.* bromobenzoïque. J'ai identifié ce produit par l'étude de ses propriétés générales et par le point de fusion de son mélange avec un échantillon d'acide *p.* bromobenzoïque préparé par synthèse. Les deux produits et leur mélange se comportent de façon absolument semblable et fondent simultanément, en se décomposant, entre 242° et 245°.

Dans cette même réaction de scission il se forme, avec un rendement d'à peu près 30 o/o, un produit neutre, fondant à 143°-145°, qui contient du brome. L'analyse montre qu'il faut lui attribuer la formule $C^{20}H^{13}O^2Br$, et qu'on peut le regarder, par analogie avec ce qui se passe dans le cas du tétraphénylnaphtacène, comme un dibenzoylbenzène bromé en para sur un des noyaux phényle libres.

L'analyse donne en effet : Br o/o : 21,26. Calculé pour $C^{20}H^{13}O^2Br$: 21,89.

Pourtant je n'ai pas fait la synthèse de ce produit pour établir son identité de façon indiscutable; ce travail m'aurait entraîné en dehors de mon sujet. La formation de tous les produits indiqués s'explique d'ailleurs très bien à partir de la formule du bis(*p.* bromophényl)diphénylnaphtacène, comme le montre le schéma suivant :



1. Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et L. ENDERLIN. — *C. R.*, **188** (1929), 1528.
 2. Ch. DUFRAISSE et L. ENDERLIN. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **51** (1932), 132.
 3. L. ENDERLIN. — *C. R.*, **493** (1931), 1432.
 4. ZEREWITINOFF — *Ber.*, **40** (1907), 2023.
 5. Ch. DUFRAISSE et H. MOUREU. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **41** (1927), 1614.
 6. L. ENDERLIN. — *C. R.*, **202** (1936), 669.
-

CHAPITRE II

LES DIHYDROXYDIHYDROTÉTRAARYLNAPHTACÈNES $R(OH)^2$.

PARTIE THÉORIQUE

Les dihydroxydihydrotétraarylnaphtacènes proviennent de la fixation de deux groupements (OH) sur la molécule de tétraarylnaphtacène primitive et répondent donc à la formule générale $R(OH)^2$.

Modes de formation.

Deux méthodes de préparation sont possibles.

a) *Formation par réduction des oxydes dissociables.* — Cette méthode a été employée par Ch. Dufraisse et M. Badoche (1) dans la préparation du dihydroxyde de tétraphénylnaphtacène ; elle revient à traiter les oxydes dissociables par divers réactifs, et en particulier par les magnésiens. Les rendements obtenus varient avec la nature de ces derniers ; celui d'entre eux qui donne les meilleurs résultats est le bromure d'éthylmagnésium C^2H^5MgBr ; il permet, dans le cas du produit tétraphénylé, d'obtenir un rendement voisin de 60 o/o de la théorie.

Malheureusement cette méthode ne conduit jamais à un produit homogène ; la réaction principale s'accompagne de réactions secondaires, qui rendent les purifications longues et pénibles.

b) *Formation par oxydation des hydrocarbures.* — C'est pourquoi j'ai préféré utiliser la méthode classique d'hydroxy-

lation au permanganate de potassium qui, aux détails expérimentaux près, reste la même que celle qui m'a permis d'obtenir les monoxydes. Elle présente, sur la première, l'avantage de prendre pour points de départ les naphtacènes eux-mêmes, et de conduire à un produit homogène, lorsqu'on se place dans les conditions expérimentales voulues.

Propriétés physiques générales. — Les dérivés dihydroxylés sont des produits incolores, assez facilement solubles dans le benzène et le sulfure de carbone, peu solubles dans l'éther et pratiquement insolubles dans la plupart des autres solvants.

On trouve parfois de la difficulté à prendre leur point de fusion, parce qu'ils sont sensibles à l'action de la chaleur et se décomposent facilement avec perte d'une molécule d'eau ; on observe alors une fusion accompagnée de décomposition ; encore la température de celle-ci peut-elle varier avec la nature du solvant dans lequel ils ont été recristallisés et dont ils retiennent souvent une certaine quantité.

Propriétés chimiques générales. — Les principales propriétés chimiques des dérivés dihydroxylés sont les suivantes :

1° Ils possèdent deux atomes d'hydrogène actif comme le montre leur action sur le réactif de Grignard.

2° Ils ne sont pas dissociables sous l'influence de la chaleur.

3° Par chauffage modéré, ils perdent une molécule d'eau, en donnant les monoxydes correspondants :



4° Sous l'influence des agents de déshydratation, ils perdent non plus une, mais deux molécules d'eau, et se transforment en diaryldiarylènenaphtacènes. Cette réaction, très sensible et particulièrement facile, permet de les décélérer sans peine.



5° Ils peuvent être réduits intégralement en tétraarylnaphtacènes sous l'influence de divers agents réducteurs.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. — LE DIHYDROXYDIHYDROTÉTAPHÉNYL- 9.10.11.12-NAPHTACÈNE. $C^{42}H^{28}(OH)^2$

Préparation. — Dans un ballon d'un litre, muni d'un agitateur mécanique, on introduit une solution de 1 gr. de tétraphénylnaphtacène dans 250 cm³ de benzène exempt de thiophène. A l'aide d'un tube à brome on y fait couler lentement une solution de permanganate de potassium à 1 o/oo, acidulée par 20 cm³ d'acide sulfurique à 1 o/o. On continue l'addition jusqu'à décoloration complète de la solution de naphtacène : il faut, pour cela, à peu près 300 cm³ du réactif oxydant. Puis, sans cesser d'agiter, on introduit, par le tube à brome, une solution à 10 o/o de bisulfite de sodium en quantité suffisante pour détruire l'excès de permanganate et le bioxyde de manganèse formé. On extrait ensuite par la voie habituelle et on purifie par recristallisation dans le benzène. Les rendements en produit pur sont de l'ordre de 80 o/o.

Propriétés. Action de la chaleur sur le dihydroxydihydrotétraphénylnaphtacène. — L'action de la chaleur sur ce composé donne lieu, lorsqu'elle est convenablement graduée, à plusieurs transformations qui se succèdent dans l'ordre suivant :

a) La perte du solvant de cristallisation.

b) La perte d'une molécule d'eau avec transformation en monoxyde :



c) La perte de deux molécules d'eau avec transformation en diphényldiphénylènenaphtacène : $C^{42}H^{26}$

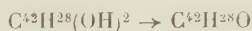


Pour obtenir cette suite de réactions, il suffit de chauffer, dans des conditions déterminées, le dérivé dihydroxylé enfermé dans un ballon, soudé lui-même à un condenseur à neige carbonique.

a) *Perte de solvant*. — On élève lentement, au bain d'huile, la température du récipient tout en y faisant le vide à la trompe à eau. A 80° environ, des cristaux se déposent dans le tube refroidi; ils sont formés de benzène presque pur. Le produit resté dans le ballon est devenu pulvérulent et a pris une légère teinte rosée. Mais il n'a encore subi aucune transformation appréciable, et ne contient que des traces de produits de déshydratation. Si on le repèse à ce moment, on constate qu'il a perdu de 6 à 10 o/o de son poids. Cette quantité correspond à une teneur en solvant oscillant entre une demi molécule (6,44 o/o) et une molécule entière (12,8 o/o) de benzène, par molécule d'hydrocarbure.

b) *Transformation en monoxyde*. — Entre 210 et 275° le produit fond et se décompose peu à peu en prenant une teinte de plus en plus rosée. Si l'on arrête le chauffage à 275°, on constate qu'il s'est déposé dans le réfrigérant un nouveau liquide qui représente 2 à 3 o/o du poids de la matière soumise au chauffage.

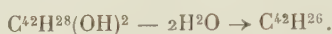
Le résidu contenu dans le ballon, purifié par recristallisation dans le benzène fond à 323°-324° : c'est du monoxyde $C^{42}H^{28}O$ pur. Mais la transformation :



n'a pu se faire que par perte d'une molécule d'eau; le liquide contenu dans le réfrigérant doit donc être de l'eau; on peut le vérifier en le recevant sur du sulfate de cuivre anhydre blanc, qui bleuit en se transformant en sulfate hydraté. L'augmentation de poids constatée correspond assez bien à la quantité d'eau qu'on peut calculer théoriquement.

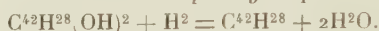
c) *Transformation en hydrocarbure $C^{42}H^{26}$* . — En réalité

le monoxyde obtenu contient déjà des traces de diphenylène-diphénylnaphtacène formé par le départ d'une deuxième molécule d'eau :



Mais cette transformation n'est pas facile à réaliser intégralement par simple chauffage; pour l'obtenir il vaut mieux avoir recours aux agents de déshydratation, en se conformant pour cela aux techniques que nous avons décrites dans le chapitre consacré aux diaryldiarylnaphtacènes.

Réduction en tétraphénylnaphtacène.



Le meilleur réducteur est le fer en présence d'acide acétique.

L'opération doit se faire dans les conditions suivantes :

On chauffe le dérivé dihydroxylé, dans l'acide acétique bouillant, avec 10 fois son poids de fer réduit par l'hydrogène. On voit bientôt apparaître une coloration rouge, qui s'intensifie peu à peu. Après une heure de chauffage, on laisse refroidir, on étend d'eau, on extrait au benzène et on reprend par un mélange en parties égales de sulfure de carbone et de ligroïne. Par évaporation lente, cette solution laisse déposer les cristaux rouges caractéristiques du tétraphénylnaphtacène.

Le rendement est pratiquement quantitatif; seules se forment en même temps que le naphtacène, d'infimes traces de l'hydrocarbure $\text{C}^{42}\text{H}^{26}$.

Essais de passage du monoxyde de tétraphénylnaphtacène au dérivé dihydroxylé. — Puisque la déshydratation partielle du dérivé dihydroxylé conduit si facilement au monoxyde, il semblait tout naturel d'essayer de remonter, par hydratation, du monoxyde au dérivé dihydroxylé. J'ai utilisé à cet effet les agents d'hydratation usuels, mais aucun n'a conduit au but.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique très étendu, soit au réfrigérant ascendant, soit en tube scellé à 100° , pendant des temps allant de 30 à 40 heures, le monoxyde reste inaltéré. Si l'on porte la température à 150° pendant 20 heures, on obtient presque intégralement l'hydrocarbure $C^{42}H^{26}$ à fluorescence violette. Au lieu du résultat espéré il s'est donc produit une déshydratation plus avancée.

D'autre part des solutions d'acide sulfurique à 30 o/o, 20 o/o ou 10 o/o, chauffées avec le monoxyde à 100 et 150° , en tube scellé, avec ou sans mercure comme catalyseur, pendant des temps variant entre 20 heures et 105 heures, laissent également le monoxyde inaltéré ou conduisent tout au plus, eux aussi, à l'hydrocarbure $C^{42}H^{26}$.

Des essais faits avec la potasse ou de l'acide acétique n'ont pas donné de meilleurs résultats.

Il faut en conclure qu'il n'est pas facile de remonter, par hydratation, du monoxyde au dérivé dihydroxylé, les difficultés paraissant tenir à la formation irréversible trop facile de l'hydrocarbure $C^{42}H^{26}$, plutôt qu'à un empêchement véridable.

II. — LE DIHYDROXYDIHYDROBIS(P.TOLYL)-9.11.DIPHÉ- NYL-10.12.NAPHTACÈNE(2). $C^{44}H^{32}(OH)^2$

Préparation. — La préparation du dérivé dihydroxylé du bis(p.tolyl)diphénylnaphtacène par le permanganate demande des précautions spéciales si l'on ne veut pas s'exposer à obtenir uniquement du monoxyde. C'est que, dans le cas présent, la température et la concentration en acide de la solution de permanganate ont sur le cours de la réaction une influence bien plus grande que dans le cas du tétraphénylnaphtacène. Il est indispensable d'opérer avec des solutions extrêmement diluées et à des températures aussi basses que le permet le solvant employé.

On obtient les meilleurs résultats en faisant réagir le réactif oxydant sur une solution de 0 g. 5 de substance dans 500 cm³ de benzène, maintenus au voisinage de 5° pendant toute la durée de la réaction. L'agent d'oxydation est formé de 625 cm³ d'une solution de permanganate de potassium à 1/5.000, dont 1 litre a été acidulé par 2 cm³ 5 d'une solution d'acide sulfurique à 10/0; l'addition peut être assez rapide pour être terminée après 30 minutes.

On extrait le produit obtenu par la voie habituelle; il se présente sous forme d'une résine, qu'on traite par quelques gouttes d'éther, dans lesquelles il cristallise assez facilement en fines aiguilles. On sépare par centrifugation et on redissout la masse cristalline dans le sulfure de carbone. On évapore à son tour cette solution et on relave à l'éther la nouvelle masse cristalline formée. On répète cette opération aussi souvent qu'il le faut pour obtenir un produit incolore. A ce moment, celui-ci ne contient plus qu'une faible proportion de l'hydrocarbure C⁴⁴H³⁰ qui manifeste sa présence par la fluorescence violette qu'il donne à la solution. Afin de l'éliminer, on traite le tout par une quantité d'éther suffisante pour dissoudre le dérivé dihydroxylé; l'hydrocarbure à fluorescence violette y est insoluble et l'on a ainsi le dihydroxydihydrobis(*p*.tolyl)diphénylnaphtacène pur.

Analyses. — Trouvé 0/0 : C, 88,78; H, 5,82. Calculé pour C⁴⁴H³²(OH)² 0/0 : C, 88,88; H, 5,78.

Propriétés physiques. — Ce produit se présente habituellement sous forme de longs prismes, assez semblables à ceux du monoxyde.

Il est beaucoup plus sensible à l'action de la chaleur, que le dérivé dihydroxylé du tétraphénylnaphtacène. Déjà sa fusion, qui se produit entre 210° et 220° et varie un peu avec la nature du solvant, est accompagnée d'une décomposition partielle; on ne peut donc le débarrasser de son solvant par chauffage.

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques de ce produit sont identiques aux propriétés générales signalées.

Par déshydratation il conduit, suivant les conditions expérimentales décrites dans le cas précédent, soit au monoxyde, soit au diarylènediarylnaphtacène correspondants. Seule l'action de la chaleur donne lieu à quelques remarques spéciales.

Action de la chaleur. — Comme on pouvait le prévoir, elle entraîne bien l'élimination d'une molécule d'eau avec formation de monoxyde :



Mais ce départ se fait moins franchement que dans le cas du dérivé tétraphénylé, et les rendements en monoxyde, même dans les meilleures conditions, ne dépassent guère 50 o/o. Le reste se transforme en résine incristallisable.

De plus, alors qu'avec le tétraphénylnaphtacène on pouvait graduer l'action de la chaleur et séparer, par exemple, le départ du solvant de celui de la molécule d'eau, rien de semblable n'est possible ici. La molécule reste inaltérée jusqu'à une température déterminée, à laquelle solvant et eau s'en vont simultanément.

Le produit n'en reste pas moins relativement stable aux températures modérées et on peut le porter à 100° sans altération appréciable; mais à 175° la décomposition se fait rapidement. Pour obtenir une déshydratation totale, il suffit de le maintenir à cette température pendant quelques instants; on observe alors une vive effervescence et bientôt tout se liquéfie.

Par refroidissement il se forme un vernis solide, assez fortement coloré, qu'on purifie dans le benzène, pour en retirer le monoxyde.

III. — LE DIHYDROXYDIHYDROBIS(*p*.BROMOPHÉNYL)
9.11-DIPHÉNYL-10.12-NAPHTACÈNE (3). $C^{44}H^{26}Br^2(OH)^2$

Préparation. — La technique à suivre est la même que dans les deux cas précédents. On emploiera, pour 1 g. de bis(*p*.bromophényl)diphénylnaphtacène, dissous dans un litre de benzène, 300 cm³ d'une solution de permanganate à 1 0/00, préalablement acidulée par 20 cm³ d'une solution d'acide sulfurique à 1 0/0.

On purifie le produit brut obtenu par plusieurs lavages à l'éther et deux cristallisations dans le benzène. Le rendement est de l'ordre de 80 0/0.

Analyses. — Trouvé 0/0 : Br, 20,04. Calculé pour $C^{44}H^{26}Br^2(OH)^2 + C^6H^6$: 19,92.

Propriétés physiques. — Le dihydroxydihydrobis(*p*.bromophényl)diphénylnaphtacène se présente sous forme de prismes rectangulaires très allongés, souvent réunis en touffes. Il retient une quantité de solvant de cristallisation voisine d'une molécule ; il est pratiquement impossible de l'en débarrasser sans le décomposer ; au bloc Maquenne, il fond instantanément avec décomposition entre 220° et 230°.

Propriétés chimiques. Action du réactif de Grignard. — En utilisant la méthode de Ch. Dufraisse et H. Moureu déjà mentionnée, on constate que l'oxygène se trouve bien dans la molécule sous forme d'oxhydryle. En effet, en faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur 0 g. 131 de produit, on obtient un dégagement gazeux de 8 cm³, à la température de 14°, sous une pression de 757 mm. Le nombre N d'atomes d'hydrogène mobile, déduit de la mesure du volume gazeux, est donc 2,05, si l'on prend comme poids moléculaire celui de 802, correspondant à un produit contenant une molécule de solvant. Si on faisait le calcul avec un poids moléculaire égal à 724, relatif à un produit exempt de solvant, le quo-

tient serait égal à 1,85; même dans ce cas, il ne pourrait y avoir aucun doute sur la présence de 2 oxhydroyles dans la molécule, car la différence avec le chiffre théorique, soit 8 o/o environ, n'excéderait pas les écarts normaux de la méthode.

Action de la chaleur. — Pas plus qu'avec le dihydroxyde de bis(*p.*tolyl)diphénylnaphtacène, on ne peut graduer ici l'effet de la chaleur.

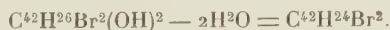
Lorsqu'on élève la température, le produit prend peu à peu une teinte rosée. A partir de 200° la décomposition est rapide; elle est complète, dans tous les cas lorsqu'on atteint 230°.

Le produit principal de la réaction est le monoxyde, qu'on identifie facilement grâce à ses propriétés générales et à son point de fusion. L'action de la chaleur entraîne donc ici également une déshydratation conformément à la réaction :

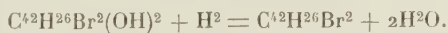


Seules se forment, en même temps, des traces de naphtacène et de phénylbromophényl-phénylène-bromophénylène-naphtacène.

Déshydratation en hydrocarbure diaryldiarylènenaphtacénique. — Cette déshydratation s'effectue avec une particulière facilité par ébullition dans l'acide acétique pendant une heure, ou par agitation à froid avec l'acide sulfurique pur :



*Réduction en bis(*p.*bromophényl)diphénylnaphtacène.* — Elle se fait, suivant les techniques déjà décrites, au moyen du fer et de l'acide acétique, avec un rendement quantitatif :



1. Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ. — *C. R.*, **193** (1931), 63.

2. L. ENDERLIN. — *C. R.*, **198** (1934), 945.

3. L. ENDERLIN. — *C. R.*, **202** (1936), 669.

CHAPITRE III

LES ISOOXYTÉTRAARYLNAPHTACÈNES.

RO²

PARTIE THÉORIQUE

La troisième famille d'oxydes de tétraarylnaphtacènes, non dissociables mais réductibles en naphtacènes, groupe les isooxydes.

Leur formule brute est la même que celle des oxydes dissociables. Ils en dérivent par simple isomérisation : d'où leur nom ; mais ils ont perdu toutes les propriétés caractéristiques des substances-mères.

Leur importance scientifique est considérable, en ce qui concerne du moins les théories de l'oxydabilité réversible en chimie organique. Ils montrent, comme l'a fait remarquer Ch. Dufraisse (1), qu'au moment où l'oxyde dissociable libère son oxygène à l'état moléculaire, il serait encore parfaitement capable de le garder sous une autre forme. Ces isomères, en effet, sont très stables ; l'isooxytétraphénylnaphtacène, par exemple, distille inaltéré vers la température de 280°, sous une pression de 1 mm. environ.

Mode de formation. — La transformation des oxydes dissociables en isooxydes se fait sous l'action du réactif de Grignard, ou, plus simplement, de certains sels de magnésium. Malheureusement, elle conduit, sauf dans le cas de l'oxyde dissociable de tétraphénylnaphtacène, à un mélange de plusieurs produits, dont la séparation reste longue et pénible.

Propriétés physiques. — Les isooxytétrarylnaphtacènes sont incolores ; ils retiennent ou non du solvant de cristallisation, suivant la nature de ce dernier.

Propriétés chimiques. — Ils ne sont pas dissociables en oxygène et hydrocarbure, propriété essentielle, qui les distingue des oxydes dissociables. On peut s'en convaincre en les chauffant dans les conditions mêmes où s'effectue habituellement la dissociation du photoxyde ; on n'obtient pas trace d'hydrocarbure régénéré ou d'oxygène dégagé.

Mais ils sont encore, au moins partiellement, réductibles en naphtacènes. Avec certains réducteurs, le départ de la molécule d'oxygène se produit seul ; pourtant les rendements en hydrocarbure sont relativement faibles, sans doute parce que l'enlèvement des deux atomes d'oxygène, à la fois, laisse la molécule dans un état provisoire plus sensible à l'action hydrogénante du milieu.

Avec d'autres réducteurs ce départ est accompagné de l'enlèvement au moins partiel d'un groupement phényle, et on obtient alors un mélange de tétraarylnaphtacène et de triarylnaphtacène.

Dans aucune des réactions, auxquelles ils ont été soumis, les isooxydes n'ont conduit à la formation régulière d'oxydes inférieurs, tels que les monoxydes.

Il est impossible aussi de les transformer, par perte d'eau, en hydrocarbures diaryldiarylènenaphtacéniques. Lorsqu'on les traite par les agents de déshydratation, dans les conditions où les monoxydes et les dihydroxydes se transforment en ces hydrocarbures, ils restent inaltérés. Si l'on insiste trop, ils conduisent à des résines jaunes incristallisables.

La différence entre les isooxydes et les autres oxydes intermédiaires est donc assez grande.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — ISOXYTÉTAPHÉNYLNAPHTACÈNE. $C^{42}H^{28}O^2$

Ce produit a déjà été décrit par Ch. Dufraisse et M. Badoche (2); mais comme il n'a pas été publié, jusqu'à présent, de renseignements précis sur le mode opératoire qui permet de l'obtenir, je crois utile de donner ici quelques indications à ce sujet.

Préparation. — Dans un ballon de 100 cm³ environ on introduit 1 g. d'oxyde dissociable de tétraphénylnaphtacène sec. On refroidit dans une bouillie d'eau et de glace pulvérisée. Puis on verse, en une seule fois, 5 cm³ d'une solution d'iodure de magnésium, préparée à partir de 0 g. 5 de Mg et de 3 g. d'iode, dans un mélange de 20 cm³ d'éther et de benzène anhydres. On agite; l'oxyde se dissout rapidement et la solution obtenue se colore fortement en brun, par suite d'une mise en liberté d'iode. Bientôt il commence à se déposer un produit blanc; lorsque ce précipité n'augmente plus, on verse le contenu du ballon sur de la glace finement broyée, et, à l'aide d'une solution décinormale de bisulfite de sodium, on neutralise l'iode libéré. La solution éthérobenzénique aqueuse incolore est essorée; on sépare ainsi immédiatement le produit solide, qu'on lave à l'eau jusqu'au moment où il ne contient plus d'iodure de magnésium.

On purifie par recristallisation dans le benzène, et on obtient, avec un rendement voisin de 90 o/o, l'isooxytétraphénylnaphtacène possédant les deux points de fusion (167°-168° et 267°-268°) connus.

Propriétés chimiques. — J'insisterai ici spécialement sur l'action des réducteurs, car les résultats diffèrent suivant la nature de l'agent employé.

a) *Réduction partielle en tétraphénylnaphtacène.* —

Cette réduction se fait sous l'influence du fer en milieu acétique. L'isooxyde, en suspension dans l'acide acétique, est chauffé pendant 15 minutes, à l'ébullition, avec un grand excès de fer réduit (Une prolongation de chauffage ne modifierait pas sensiblement les résultats). On extrait au benzène le liquide devenu rouge. La solution benzénique possède la coloration et la fluorescence caractéristique des solutions de tétraarylnaphtacènes. La résine qu'on en retire est purifiée par cristallisation lente dans un mélange de sulfure de carbone et de ligroïne; elle donne du tétraphénylnaphtacène pur, mais avec un rendement de 30 o/o seulement. Le reste s'est transformé en corps étrangers, mal cristallisés, qui pourraient être des produits d'hydrogénation plus avancée.

b) *Réduction avec enlèvement d'un phényle*. — Dans une de leurs publications sur les naphtacènes, Ch. Dufraisse et M. Badoche (3) avaient fait remarquer que, sous l'action d'un grand excès d'iode de méthylmagnésium et en présence de magnésium métallique, l'isooxytétraphénylnaphtacène était susceptible de perdre un groupement phényle. Celui-ci s'élimine sous forme de phénol, tandis que l'hydrocarbure restant se trouve à l'état de dérivé magnésien $C^{36}H^{23}MgOX$, lequel par traitement à l'eau, donne le triphénylnaphtacène.



Or, dans le but d'effectuer la réduction de l'isooxytétraphénylnaphtacène en tétraphénylnaphtacène, avec de meilleurs rendements que ceux qui viennent d'être indiqués, j'ai remplacé le fer par le zinc. Contrairement à toute attente, on obtient, dans ces conditions, une solution benzénique dont le spectre d'absorption est déplacé vers la droite par rapport à celui du tétraphénylnaphtacène. Par concentration, la solution laisse déposer des cristaux qui, lavés à l'éther, fondent à 285°, alors que le tétraphénylnaphtacène fond à

335° et le triphénylnaphtacène à 236°-237°. En lavant abondamment à l'éther, on finit par obtenir un résidu solide dont le point de fusion au bloc Maquenne, est de 330° : c'est du tétraphénylnaphtacène à peu près pur ; remis en solution, il montre les 3 bandes d'absorption à la place voulue.

La solution étherée de lavage, au contraire, laisse déposer une résine rouge, dont le spectre occupe la position caractéristique de celui du triphénylnaphtacène. Malheureusement je n'ai pas réussi à faire cristalliser ce produit.

Pourtant les résultats me paraissent suffisamment nets pour en conclure que la réduction de l'isooxytétraphénylnaphtacène par le zinc conduit à un mélange de tétraphénylnaphtacène et de triphénylnaphtacène.

La réaction normale que l'on pouvait attendre, c'est-à-dire le départ de la molécule d'oxygène, se produit bien ; mais elle s'accompagne de l'enlèvement d'un phényle. En réalité, tout se passe comme dans la réaction de Dufraisse et Badoche ; toutes les conditions prévues, et en particulier le milieu fortement réducteur, sont réalisées, à cette différence près que le magnésium est remplacé par le zinc.

II. — ISOOXYBIS(*p*.TOLYL)DIPHÉNYLNAPHTACÈNE (4).



Préparation. — Si l'on soumettait l'oxyde dissociable du bis(*p*.tolyl)diphénylnaphtacène à l'action de l'iodure de magnésium, telle qu'elle a été décrite dans le cas précédent, on s'exposerait à de graves mécomptes.

Au lieu de l'isomère attendu, on obtiendrait un produit jaune, fondant à 296°, et qui, à en juger d'après les résultats de la cryoscopie et de l'analyse élémentaire, est un produit de dégradation, dû au départ d'un groupement aryle ; je n'ai pas cru devoir en approfondir l'étude.

Pour obtenir l'isooxybis(*p*.tolyl)diphénylnaphtacène lui-même, il faut opérer à basse température et en solution. On verse donc l'iodure de magnésium refroidi à 0°, sur l'oxyde dissociable dissous dans l'éther et maintenu à cette même température. Malgré ces précautions, il n'est pas possible d'arriver à un produit homogène. On aboutit à un mélange de trois sortes de cristaux, formés par l'isooxybis(*p*.tolyl)-diphénylnaphtacène cherché, le dihydroxyde correspondant et de faibles quantités du produit de dégradation jaune fondant à 296°. Il est impossible d'obtenir une séparation par recristallisation dans les différents solvants. Le mélange se dissout bien à chaud dans le benzène ou l'éther ; mais il en reprécipite par refroidissement sans changer de composition. Pour isoler le produit, seule la cristallisation lente d'une solution éthérée, saturée à chaud, permet de bonnes séparations. L'isooxyde, étant le plus abondant, se dépose le premier. On arrive à l'isoler, à l'état pur, avec un rendement voisin de 40 o/o.

Analyses. — Trouvé o/o : C, 88,82 ; H, 5,39. Calculé pour $C^{14}H^{32}O^2$ o/o : C, 89,19 et H, 5,44.

Poids moléculaire. — La détermination du poids moléculaire a été faite dans le camphre.

Trouvé o/o : 539, 542. Calculé pour $C^{14}H^{32}O^2$: 592.

L'écart entre les valeurs théoriques et pratiques étant inférieur à 10 o/o est parfaitement acceptable avec cette sorte de produit.

Propriétés physiques. — L'isooxybis(*p*.tolyl)diphénylnaphtacène se présente sous forme de beaux cristaux ayant l'aspect de losanges régulièrement formés. Recristallisé dans l'éther ou dans un mélange de sulfure de carbone et de ligroïne, il fond au bloc Maquenne à 210°.

Propriétés chimiques. — Comme dans le cas précédent déjà, le fer et le zinc, en milieu acétique, ne produisent pas un effet tout à fait identique. A en juger d'après la position

du spectre d'absorption du produit de la réaction, le fer donne surtout du tétraarylnaphtacène, mélangé de très peu de dérivé triarylé. Le zinc, au contraire, conduit à un produit dont le spectre est situé exactement à l'emplacement de celui d'un triarylnaphtacène, la première bande se trouvant à 5 050 Å. Pourtant ni l'un ni l'autre de ces produits n'ont pu être obtenus à l'état cristallisé.

III. — L'ISOOXYBIS(*p*.BROMOPHÉNYL)DIPHÉNYLNAPHTACÈNE (5).
 $C^{42}H^{26}Br^2O^2$

Préparation. — Les conditions, dans lesquelles il faut faire réagir l'iodure de magnésium sur l'oxyde dissociable pour obtenir l'isooxybis(*p*.bromophényl)diphénylnaphtacène, sont identiques à celles qui ont été établies pour le dérivé tétraphénylé; il paraît donc inutile de s'entourer des précautions spéciales mentionnées dans le cas précédent.

Le produit obtenu n'est pas homogène. Il est formé en majeure partie de prismes hexagonaux, constituant le produit cherché, parsemé d'aiguilles longues et fines, dans lesquelles il est facile de reconnaître le dérivé dihydroxylé.

Seule la cristallisation lente des solutions sursaturées et amorcées permet ici encore d'avoir une bonne séparation. Après un repos de plusieurs jours dans un ballon, ces solutions laissent déposer l'isooxyde, cristallisé en hexagones, qu'on sépare du liquide restant par décantation. Par concentration et amorçage de la solution mère, on peut faire de nouvelles récoltes qui ne sont pas à négliger. Le rendement global en produit purifié est de 40 o/o.

Analyses. — Trouvé o/o : Br, 21,9; Br, 21,7. Calculé pour $C^{42}H^{26}Br^2O^2$: 22,1 o/o.

Propriétés physiques. — L'isooxybis(*p*.bromophényl)-diphénylnaphtacène est incolore; il cristallise dans l'éther sans retenir de solvant et fond au bloc Maquenne à 258°.

Recristallisé dans le benzène, il retient au contraire une molécule de ce dernier, fond une première fois à 245° et se resolidifie pour fondre définitivement à 258°.

Propriétés chimiques. — Action des réducteurs. — Les phénomènes qu'on peut observer quand on soumet ce produit à l'action des réducteurs, sont analogues à ceux qui ont déjà été décrits. Suivant la nature du réducteur employé on obtient du tétraarylnaphtacène ou un mélange incristallisable de tétraaryl et de triarylnaphtacène.

1. Ch. DUFRAISSE. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **53** (1933), 841.
 2. Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ. — *C. R.*, **191** (1930), 104.
 3. Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ. — *C. R.*, **193** (1931), 242.
 4. L. ENDERLIN. — *C. R.*, **198** (1934), 945.
 5. L. ENDERLIN. — *C. R.*, **203** (1936), 192.
-

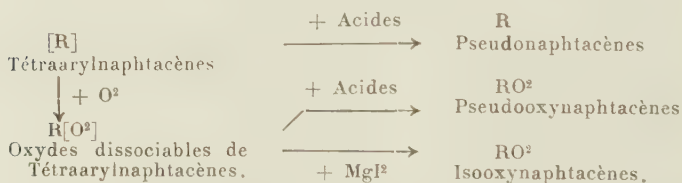
CHAPITRE IV

PSEUDOOXYTÉTRAARYLNAPHTACÈNES

RO²

Si les tétraarylnaphtacènes et leurs oxydes se montrent relativement pauvres en réactions à cause de leurs constitutions très cyclisées, il n'en reste pas moins que, par oxydation, réduction ou isomérisation, on peut leur faire subir un nombre appréciable de transformations.

Nous avons déjà exposé deux cas intéressants d'isomérisations : celui des oxydes dissociables en isooxydes sous l'influence de l'iodure de magnésium et celui des tétraarylnaphtacènes en pseudonaphtacènes sous l'influence des acides. Mais ces derniers sont également capables de provoquer le passage des oxydes dissociables à une nouvelle classe de composés isomères, que nous nommerons « pseudooxy-naphtacènes » pour rappeler l'analogie de leur mode de formation avec celui des pseudonaphtacènes :



Les pseudooxy-naphtacènes ne possèdent plus rien de commun avec les deux autres isomères ; ils ne peuvent ni se dissocier comme les oxydes dissociables, ni être réduits en naphtacènes comme les isooxydes.

Leur étude s'écarte donc du plan de ce travail. C'est pourquoi je n'ai approfondi que le premier cas, celui du pseudo-

oxytétraphénylnaphtacène. Je me suis contenté de vérifier que le même phénomène se produisait dans les séries du bis(*p*.tolyl)diphényl et du bis(*p*.bromophényl)diphénylnaphtacène, sans pousser plus loin les investigations.

PSEUDOOXYTÉTAPHÉNYLNAPHTACÈNE (1). $C^{42}H^{28}O^2$

PARTIE THÉORIQUE

Préparation. — Lorsqu'on agite une solution benzénique d'oxyde dissociable de tétraphénylnaphtacène, avec de l'acide sulfurique dans des conditions déterminées, on obtient un produit dont l'aspect cristallin et le point de fusion sont différents de ceux du produit primitif.

L'analyse et la cryoscopie conduisent à lui attribuer la formule $C^{42}H^{28}O^2$, C^6H^6 qui en fait un isomère de l'oxyde dissociable et de l'isoxyde correspondants. La même transformation peut être obtenue avec d'autres acides comme l'acide chlorhydrique, mais avec de moins bons rendements.

Propriétés physiques. — Incolore à l'état pur le pseudotétraphénylnaphtacène n'est pas dissociable sous l'influence de la chaleur. Pourtant il est très instable et se décompose rapidement à la lumière, aussi bien à l'état solide qu'en solution, pour donner des résines jaunes incristallisables. L'oxygène n'intervient pas dans cette réaction, comme l'ont montré des essais comparatifs faits à l'air et dans le vide. En revanche la chaleur la favorise; au bloc Maquenne la décomposition est instantanée à 210° . Dans les produits volatils de cette décomposition, on trouve des quantités de benzène et de phénol qui correspondent à une molécule de chacun de ces produits pour une molécule d'oxyde. Mais il est impossible d'enlever le solvant de cristallisation sans provoquer la décomposition du produit.

Cette instabilité rapproche nettement le pseudooxyde de l'oxyde dissociable, dont il dérive, et le différencie de l'isoxyde qui, nous l'avons vu, est remarquablement stable.

Propriétés chimiques. — Le pseudooxytétraphénylnaphta-

cène donne plusieurs réactions caractéristiques, parmi lesquelles il convient de signaler l'action de l'iodure de potassium, celle des magnésiens et celle des réducteurs.

Action de l'iodure de potassium. — Le pseudooxytétraphénylnaphtacène réagit sur l'iodure de potassium en milieu acétique, plus facilement que les autres oxydes intermédiaires; il se produit une mise en liberté rapide d'iode, plus abondante qu'avec l'oxyde dissociable lui-même.

Action des magnésiens. — Contrairement à ce qui se produit avec les oxydes dissociables et les isooxydes, le pseudooxyde réagit immédiatement sur le réactif de Grignard en donnant naissance à un dégagement gazeux. Celui-ci correspond à la présence d'un atome d'hydrogène actif dans la molécule et donne ainsi une indication utile sur la constitution possible du produit.

Action des réducteurs. — Traité par le zinc et l'acide acétique, le pseudooxytétraphénylnaphtacène conduit non pas au tétraphénylnaphtacène, mais intégralement au diphénylnédiphénylnaphtacène $C^{42}H^{26}$. Cette réaction, comme la précédente, montre qu'il existe une différence essentielle entre la constitution de cet oxyde et celle de ses deux isomères.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation. — Dans un flacon bouché à l'émeri on introduit 1 g. de peroxyde de tétraphénylnaphtacène en suspension dans 50 cm³ de benzène. Puis on y verse 75 cm³ d'acide sulfurique à 50 o/o et on agite pendant 2 heures. Après ce temps on décante, on lave et on chasse le benzène par distillation dans le vide. Le produit précipite par concentration; on le purifie par deux recristallisations dans le benzène à froid; le rendement est de 80 o/o.

Analyses. — Trouvé o/o : C, 89,72; 89,31; 89,23; 89,35; H, 5,63; 5,42; 5,49; 5,53. Calculé pour $C^{42}H^{28}O^2$, C^6H^6 : C, 89,72; H, 5,34.

Poids moléculaire. — Le poids moléculaire a été déterminé dans le benzène; la valeur trouvée correspond bien à la formule indiquée.

Trouvé : 524. Calculé pour $C^{42}H^{28}O^2$: 564.

Propriétés. Action de la chaleur. — Cette action a été étudiée dans le vide de la trompe à mercure, en utilisant le dispositif expérimental servant habituellement à la décomposition des oxydes dissociables.

Lorsqu'on élève graduellement la température du produit, on constate bientôt une décomposition, due probablement au départ du solvant; le produit lui-même se dégrade et jaunit; il fond à 150° , mais ne laisse dégager aucune trace de gaz, même lorsqu'on le porte à 250° ; il n'est donc pas dissociable.

Action des magnésiens. — Dans le condenseur à neige carbonique se dépose un produit solide, qui fond lorsque la température s'élève; il est composé de benzène sentant fortement le phénol.

Le dosage des hydrogènes mobiles par les magnésiens a été fait suivant la technique décrite plus haut. Les résultats obtenus sont les suivants :

Atomes d'hydrogène actifs trouvés : 1,12 et 1,03.

Le produit contient bien un atome d'hydrogène actif.

Action des réducteurs. — On chauffe pendant une heure 0 g. 1 de pseudooxytétraphénylnaphtacène avec 1 g. de zinc en poudre et 10 cm³ d'acide acétique. Incolore, la solution obtenue présente cependant une fluorescence violette; on l'étend d'eau et on extrait au benzène le précipité déposé. On purifie par recristallisation dans le même solvant, et on arrive ainsi à un produit qui possède le point de fusion et les propriétés caractéristiques du diphénylènediphénylnaphtacène $C^{42}H^{26}$.

Le rendement est presque quantitatif.

CHAPITRE V

CONSTITUTION DES OXYDES INTERMÉDIAIRES

Aussi importante que l'étude expérimentale, nous paraît être la détermination de la constitution des oxydes que nous venons de décrire.

Un premier essai dans ce sens avait été fait, dans le cas du tétraphénylnaphtacène (ancien rubrène), par Ch. Dufraisse et Marius Badoche. Ces auteurs avaient proposé des formules de constitution pour le monoxyde (1), l'isooxyde (1) et le dihydroxyde (2), au moment où l'on attribuait encore à ces produits la structure bisindénique.

Mais étant donné que, par la suite, la constitution primitivement admise pour les rubrènes a dû être abandonnée et remplacée par une structure naphtacénique, les formules adoptées pour les oxydes intermédiaires ont dû être également modifiées. C'est pourquoi, au cours de mon étude, j'ai proposé des formules nouvelles (3), que je tenterai de justifier dans ce chapitre.

Leur établissement se trouve grandement facilité par les nombreuses relations que ces produits ont entre eux, et dont je rappellerai brièvement, dans chaque cas, les plus importantes.

I. — CONSTITUTION DES MONOXYDES

Une formule destinée à représenter la constitution des monoxydes devra expliquer de façon simple et logique les relations suivantes :

1° Les monoxydes proviennent de la fixation d'un atome d'oxygène sur les hydrocarbures.

2° Ils se forment aussi par réduction partielle des oxydes dissociables, et par déshydratation des dihydroxydes.

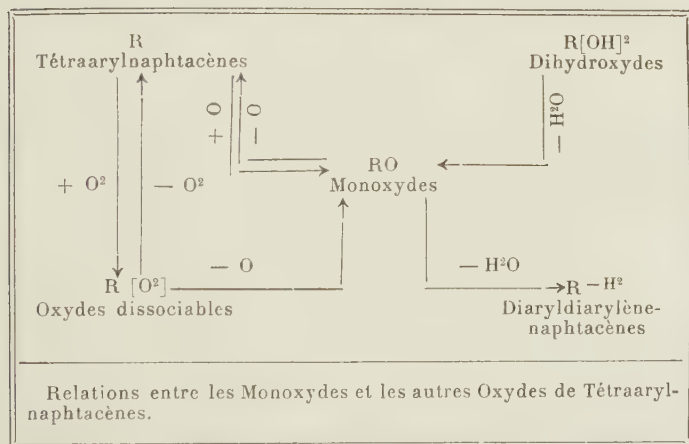
3° Ils sont réductibles en tétraarylnaphtacènes et ont donc gardé la structure de ces hydrocarbures.

4° Ils peuvent être déshydratés en hydrocarbures diarylène-diarylnaphtacéniques.

5° Ils sont très stables à la chaleur et ne possèdent aucune propriété peroxydique.

6° Ils sont incolores.

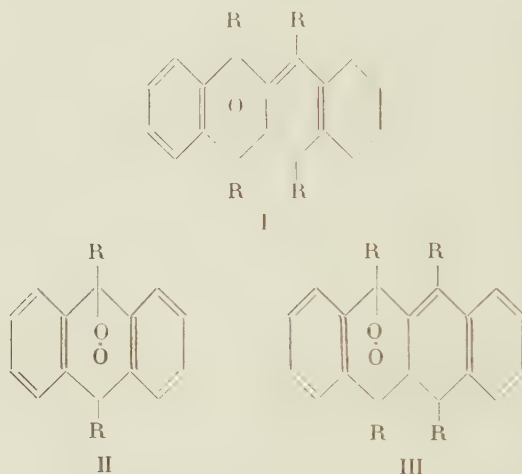
L'ensemble de ces relations est représenté par le tableau suivant, dont les monoxydes forment le point central.



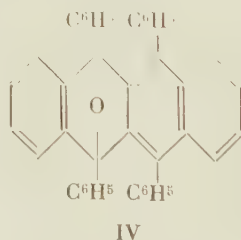
Pour comprendre leur formation à partir des hydrocarbures, il suffit de se rappeler que les naphtacènes sont en réalité des benzoanthracènes (4) et que, comme tels, ils doivent posséder une grande tendance à fixer deux groupements monovalents. Cette propriété est due à la présence de plusieurs atomes de carbone méso dans la molécule. Dans le cas de l'anthracène lui-même ces deux carbones particuliers sont situés en position 9.10; leur réactivité additive s'avère si

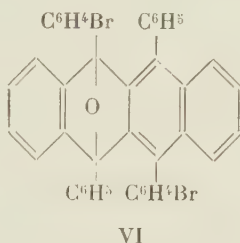
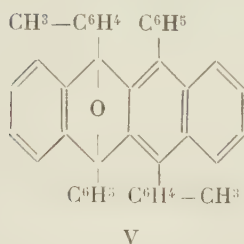
grande que plusieurs auteurs leur ont, depuis longtemps, attribué la faculté de pouvoir prendre la forme radicale (5). Il semble donc tout naturel de supposer, comme l'ont fait Ch. Dufraisse et A. Etienne pour les oxydes dissociables (6), que l'oxygène introduit dans la molécule des monoxydes ira se fixer lui aussi sur ces deux carbones.

On obtient alors la formule générale I, comparable à celle des photooxydes de diphenylanthracène II, ou de tétraphénylnaphtacène III.

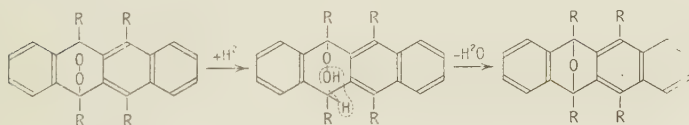


Le monoxyde de tétraphénylnaphtacène deviendrait, dans ces conditions le tétraphényl-9.10.11.12-époxy-9.10-dihydro-9.10-naphtacène (IV), et les deux autres monoxydes préparés auraient les formules V et VI :





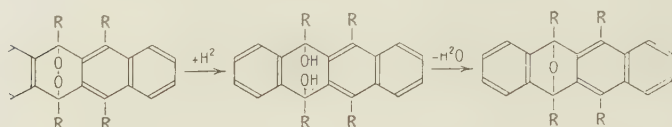
C'est à cette même formule qu'on arrive, quand on cherche à expliquer la formation d'un monoxyde par l'action des réducteurs sur l'oxyde dissociable correspondant. En effet le pont peroxydique de ce dernier doit être particulièrement labile, et s'ouvrir facilement sous l'influence des réducteurs. Il en résultera un dérivé dihydroxylé, qui conduira au monoxyde par simple élimination d'eau.



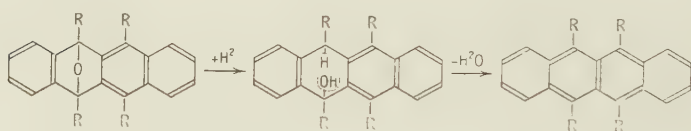
Le dérivé, dont la formation intermédiaire est ainsi envisagée, mais qui n'a pas été isolé au cours de la réaction, ne serait autre que l'un des dihydroxydihydronaphtacènes précédemment décrits. La formation des monoxydes à partir des oxydes dissociables ne constituerait donc qu'un cas particulier de leur formation à partir des dihydroxydes. Comme ces derniers se déshydratent avec la plus grande facilité, le mécanisme proposé correspond à une réaction classique, et paraît bien établir, par voie chimique, la constitution proposée.

Le mécanisme serait, en principe, le même si la coupure du pont peroxydique, au lieu de se produire entre les deux atomes d'oxygène, se produisait entre la molécule d'oxygène et le carbone situé en 10. Le peroxyde monohydroxylé, qui

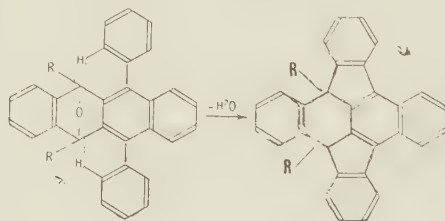
en résulterait, conduirait encore, par élimination d'eau, à un produit de même structure.



La formule ainsi obtenue permet de rendre compte de toutes les propriétés chimiques connues des monoxydes et en particulier de la plus importante d'entre elles : la réductibilité en naphtacènes. Supposons, en effet, que l'hydrogène naissant coupe le pont d'oxygène au carbone 9, un atome d'hydrogène se fixant sur ce carbone, et un autre sur l'oxygène pour donner un oxhydrile ; il suffira d'une élimination d'eau pour passer du dérivé monohydroxylé formé au naphtacène.



La transformation en hydrocarbures diaryldiarylène-naphtacéniques s'explique avec autant de facilité. Il suffit d'admettre que l'oxygène puisse s'éliminer, sous forme d'eau, avec les deux hydrogènes intéressés des groupements phényles situés en position 11 et 12. Le résultat se traduira par deux cyclisations supplémentaires, qui conduiront directement au diaryldiarylènenaphtacène.



On pourrait objecter à la formule proposée que les réactions, sur lesquelles nous nous appuyons, n'ont jamais été observées avec l'anthracène lui-même, et que l'oxydation directe de celui-ci conduit à des produits, qui n'ont rien de commun avec les monoxydes décrits.

Il est facile d'observer que cette différence tient précisément aux propriétés spéciales des carbones méso des tétraarylnaphtacènes, dont chacun porte trois substituants aryliques et qui sont donc de véritables carbones triarylméthyliques. Ces carbones fixent facilement des éléments divers. Mais, étant donné l'affaiblissement de leur quatrième valence, les composés formés peuvent se scinder aisément pour redonner, après départ du groupement fixé, le carbone triarylméthylique.

Rien de semblable ne peut se passer avec les composés anthracéniques simples ; la quatrième valence de leurs atomes de carbone est une valence normale, et lorsqu'elle fixe un élément tel que l'oxygène, celui-ci sera définitivement retenu sur la molécule.

Nous ne croyons donc pas qu'une objection grave puisse être faite à la formule à pont oxydique proposée, surtout après l'intéressant travail de C. F. H. Allen et Lucien Gilman (7), qui est venu récemment la confirmer.

II. — CONSTITUTION DES DIHYDROXYDES DE TÉTRAARYLNAPHTACÈNES

Voici les faits sur lesquels nous nous appuierons pour établir la constitution de ces produits :

1° Les dihydroxydes sont obtenus par action du permanganate en solution acide sur les tétraarylnaphtacènes, ou par action de certains réducteurs sur les oxydes dissociables.

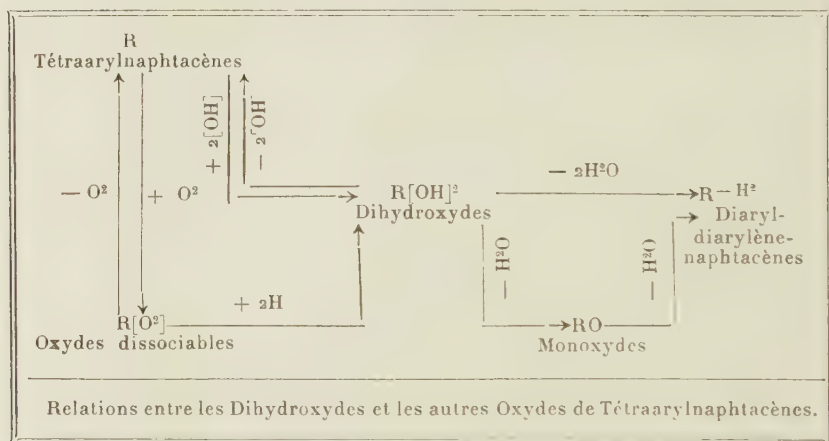
2° Ils possèdent deux atomes d'hydrogène actif, qui y existent sous forme d'oxhydyle.

3° Ils perdent facilement soit une molécule d'eau pour donner les monoxydes, soit deux molécules d'eau pour donner les hydrocarbures diaryldiarylènenaphtacéniques ; mais ces éliminations ne peuvent se faire qu'aux dépens de deux (OH) dont nous regarderons donc la présence comme démontrée.

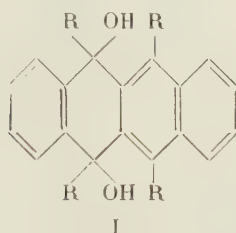
4° Ils sont réductibles quantitativement en naphtacènes.

5° Ils ne sont pas dissociables et ne possèdent pas d'oxygène peroxydique.

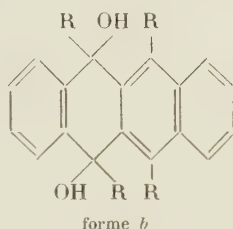
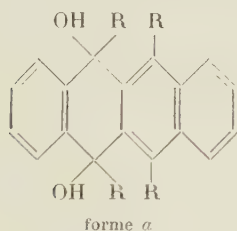
Si nous voulons représenter schématiquement ces relations, comme dans le cas des monoxydes, nous obtenons le tableau suivant :



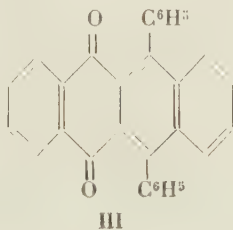
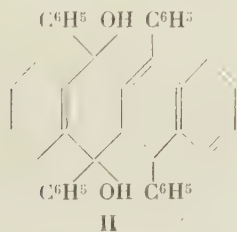
Tout le problème de la constitution des dihydroxydes revient en réalité à déterminer l'emplacement des deux groupements (OH). Or, il est naturel de supposer, comme on l'a fait pour les oxydes dissociables et les monoxydes, et pour les mêmes raisons, que ces deux groupements se sont fixés sur deux carbones méso, par exemple en 9.10. Il en résulte la formule générale (1) :



Mais, on le voit aussitôt, un produit de ce genre devrait exister sous deux formes diastéréoisomères, suivant que les deux (OH) se trouvent du même côté (formule *a*) ou de part et d'autre du plan de la figure (formule *b*) ; la première correspondrait à l'isomère *cis*, la deuxième à l'isomère *trans* :

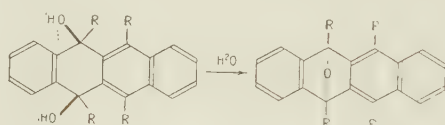


Or dans l'action du permanganate sur les tétraarylnaphthacènes, je n'ai jamais obtenu qu'une seule substance. Il y a peu de temps, toutefois, Ch. Dufraisse et Léon Velluz (8) ont publié la synthèse d'un diquinol tétraphényl II, obtenu par phénylation complète de la dihydroxynaphthacénequinone III sous l'influence du réactif de Grignard. Cette substance, tout en ayant la même structure plane que (I) ne lui est pas identique ; elle doit donc être le stéréoisomère attendu :



A s'en tenir à la méthode classique de raisonnement, on pourrait immédiatement attribuer une structure spatiale à chacun des deux produits.

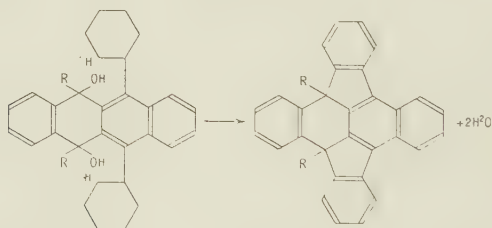
En effet, les isomères, que j'ai obtenus moi-même, peuvent facilement perdre une molécule d'eau, et conduire presque quantitativement au monoxyde. Cette réaction paraît normalement plus facile avec la forme *cis* qu'avec la forme *trans*. C'est donc la forme *cis* que je propose pour représenter la structure des produits décrits ici.



Le dérivé de Ch. Dufraisse et Léon Velluz, qui ne donne pas cette réaction de déshydratation, deviendrait le dérivé *trans*.

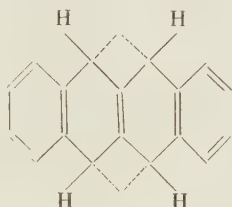
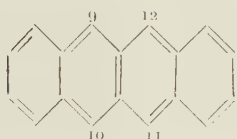
Toutefois, un pareil raisonnement ne paraît pas rigoureux, comme l'ont montré un exposé général de Ch. Dufraisse (9) et une récente publication de Ch. Dufraisse et J. Le Bras (10). Je ne donne donc ces conclusions qu'avec toutes les réserves qui s'imposent.

En tous cas, chacun des dérivés dihydroxylés doit pouvoir subir, et subit effectivement, la double déshydratation conduisant aux diaryldiarylènenaphtacènes.

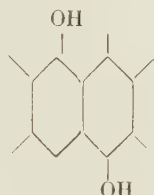
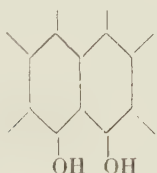


Il convient d'ajouter encore que la fixation des deux oxydyles en position 9.10 n'est pas la seule possible. En effet, les

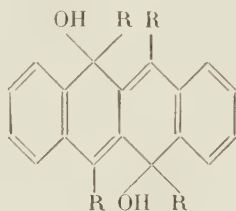
tétraarylnaphtacènes et leurs dérivés, s'ils sont saturés par fixation de deux groupements monoatomiques, n'en possèdent pas moins quatre carbones méso identiques :



Avant toute réaction, ceux-ci doivent posséder la même capacité additive. C'est pourquoi on peut, en dehors de l'addition 9.10 adoptée, envisager aussi les additions 10.11 et 9.11, qui correspondraient aux schémas :



La première de ces deux hypothèses, la fixation de deux oxhydryles en position 10.11, n'est pas possible (11). Reste l'addition en 9.11 qui conduirait à la constitution :

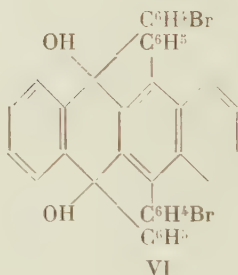
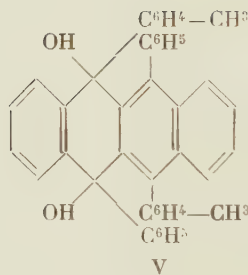
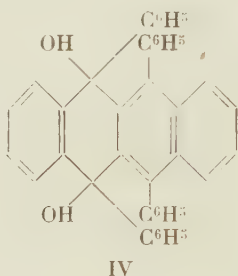


Comme le fait remarquer Ch. Dufraisse (11), rien ne permet, *a priori*, de rejeter cette constitution dans le cas où les substituants fixés sont des radicaux quelconques. Mais dans le cas présent, le départ relativement aisé d'une molécule

d'eau entre deux groupements (OH) qui seraient aussi éloignés l'un de l'autre, pourrait paraître bien surprenant.

Enfin l'établissement du pont oxydique du monoxyde entre les carbones 9 et 10 donnerait lieu à des tensions telles que la formation de ce pont semble tout à fait improbable.

De tous les points de vue donc, la fixation des deux oxhydyles en 9.10 explique de la façon la plus adéquate les propriétés observées et doit en conséquence être adoptée.



Le dihydroxyde de tétraphénylnaphtacène devient donc le tétraphényl-9.10.11.12-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-naphtacène IV. Quant aux dérivés du bis(*p*.tolyl)diphénylnaphtacène et du bis(*p*.bromophényl)diphénylnaphtacène, ils prennent les formules V et VI correspondantes.

III. — CONSTITUTION DES ISOXYTÉTRAARYLNAPHTACÈNES

Les propriétés caractéristiques des isooxytétraarylnaphtacènes, sur lesquelles nous allons nous appuyer pour établir une formule de constitution, sont les suivantes :

1° Les isooxytétraarylnaphtacènes s'obtiennent par isomérisation des oxydes dissociables ; mais ils ne sont plus, eux-mêmes, dissociables : ils ont perdu la structure spéciale des substances dont ils dérivent.

2° Pourtant ils restent encore, au moins partiellement, réductibles en naphtacènes ; ils ont, par conséquent, gardé la structure fondamentale de ces hydrocarbures.

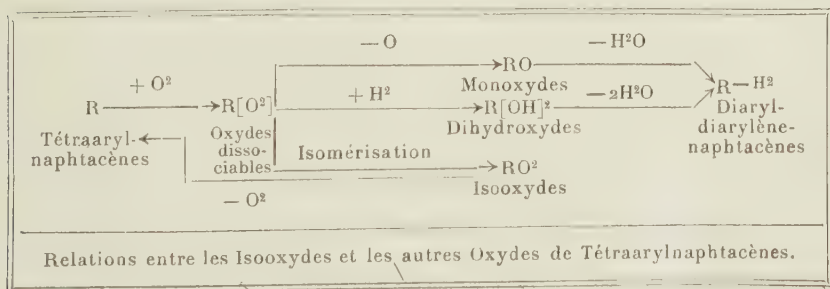
3° Ils ne donnent, avec les organo-magnésiens, ni dégagement gazeux, ni autre réaction immédiate : ils ne contiennent donc ni hydrogène mobile, ni fonction oxygénée facilement attaquable.

4° Bien que leur réaction de formation conduise toujours à un mélange d'isooxyde, de dihydroxyde et même de monoxyde, on n'a pas pu réaliser le passage régulier des isooxydes aux autres oxydes intermédiaires.

5° Est impossible également la double déshydratation avec passage aux diarylènediarylnaphtacènes.

6° En revanche ils sont susceptibles de perdre, dans des conditions appropriées, leur molécule d'oxygène et même un groupement arylique, pour donner des triarylnaphtacènes.

L'ensemble de leurs relations avec les autres oxydes est représenté dans le tableau suivant :



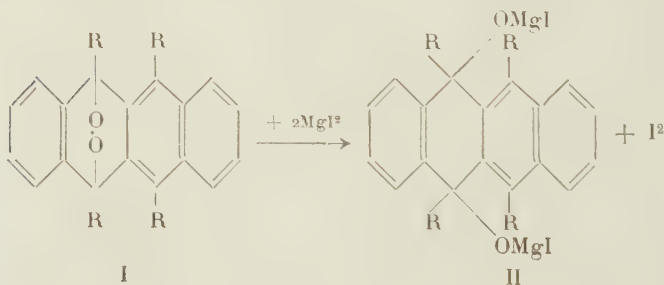
Ce tableau montre que les points de contact entre les iso-oxydes et les autres oxydes intermédiaires apparaissent moins nombreux et moins bien définis que pour les monoxydes et les dihydroxydes. Leur constitution sera donc plus difficile à établir, d'autant plus que tous les mécanismes de réaction imaginables supposent l'existence de plusieurs composés intermédiaires que je n'ai pas pu isoler.

Pourtant, une première indication nous est donnée par les connaissances générales que nous avons sur les transformations provoquées, chez les peroxydes en général, par des réactifs tels que l'iodure de magnésium.

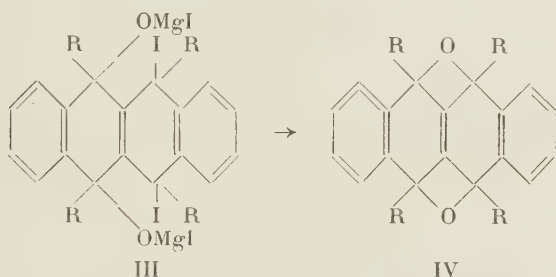
En effet, d'après M. Gomberg et W. Bachmann (12), les peroxydes réagissent avec MgI^2 et $MgBr^2$ pour donner des composés organohalogénomagnésiens oxygénés; cette réaction s'accompagne de la mise en liberté de I^2 ou Br^2 . Quand R est un radical organique monovalent, la réaction se fait conformément à l'équation suivante :



Si on applique cette réaction à l'oxyde dissociable de tétraphénylnaphtacène I, il faut admettre que, sous l'action de l'iodure de magnésium, le pont oxygéné s'ouvre entre les deux atomes d'oxygène. Deux résidus $-MgI$ se fixeraient alors sur les valences devenues libres de ces derniers (II), et il y aurait mise en liberté d'un atome d'iode pour chaque molécule de MgI^2 entrée en réaction :



L'iode très actif, qui prend naissance, pourrait se fixer sur les deux carbones 11 et 12 voisins, et donner le produit intermédiaire III ; celui-ci perdrait aussitôt formé deux molécules d'iodure de magnésium, et les deux atomes d'oxygène, pourvus chacun d'une valence libre, se satureraient en occupant sur les carbones 11 et 12 les valences laissées vacantes par le départ de l'iode. On arriverait ainsi à la configuration finale IV :



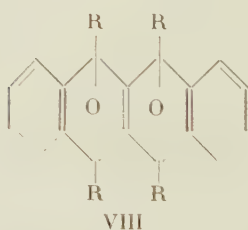
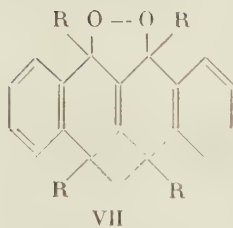
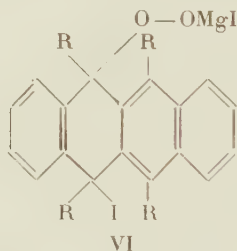
Celle-ci serait susceptible d'expliquer la plupart des réactions connues des isooxydes. Malheureusement, elle contient deux cycles oxygénés à quatre chaînons, où la tension doit être à peu près aussi forte que dans les oxydes d'éthylène. Comme ces derniers se montrent éminemment instables, un composé, possédant la configuration indiquée, devrait jouir de la même propriété. Or, les isooxynaphtacènes sont très résistants à la chaleur et, on se le rappelle, l'isooxytétraphénylnaphtacène, en particulier, distille inaltéré dans le vide vers 280°. La formule IV ne saurait donc convenir.

Mais il n'est pas nécessaire de supposer que l'attaque de l'iodure de magnésium sur un oxyde dissociable de tétraarylnaphtacène se fasse exactement de la même manière que dans le cas des peroxydes de radicaux monovalents. Il existe, en effet, une différence fondamentale entre les deux sortes de radicaux. Dans un peroxyde de radical monovalent, l'oxygène demeure si fortement attaché au reste de la molécule, qu'il est impossible de l'en détacher par une élévation de température. Si l'on insiste suffisamment, la molécule se coupe

précisément entre les deux atomes d'oxygène, chacun d'eux s'incorporant définitivement à une moitié de la molécule. La liaison qui joint l'atome de carbone à l'atome d'oxygène est donc plus forte que celle qui réunit les deux atomes d'oxygène.

Il n'en va pas de même avec les peroxydes de tétraarylnaphtacènes. Puisque ceux-ci se dissocient en hydrocarbures et oxygène, quand on les chauffe, c'est que la liaison, qui unit les deux atomes d'oxygène, est plus forte que la liaison carbone-oxygène. C'est donc sur elle que devra se produire, de préférence, l'attaque de l'iodure de magnésium.

Supposons donc que cette liaison se coupe au carbone 10. Il en résultera un produit intermédiaire de la forme VI, dans lequel le pont peroxydique, détaché du carbone 10, s'est saturé au moyen du résidu (MgI), pendant que l'atome d'iode restant s'est fixé sur la valence devenue libre de l'atome de carbone 10 :



Mais ce dernier est un carbone triarylméthylique, dont la quatrième valence ne peut garder certains éléments tel que l'iode, qui se dégage déjà sous les plus légères influences.

On semble donc autorisé à penser que cet élément se libérera également ici, pour reformer avec le résidu MgI la molécule MgI^2 . A ce moment l'atome d'oxygène extérieur pourra saturer sa valence devenue libre en se fixant sur le carbone le plus voisin, le carbone 12. On arrivera ainsi au produit intermédiaire VII, à deux atomes de carbone non saturés. Par suite de cette absence de saturation et de la tension à laquelle est soumis le cycle peroxydique, ce nouveau produit se réarrangerait, après coupure du pont peroxydique par le milieu, pour donner la configuration VIII stable (13).

Cette deuxième formule présente sur la précédente l'avantage de ne supposer, dans la molécule elle-même, l'existence d'aucun cycle à tension anormale. Elle peut rendre compte des propriétés générales des isooxydes, et même des particularités signalées.

Ainsi elle explique que ces produits puissent redonner, par réduction, les hydrocarbures dont ils dérivent. En effet, le squelette naphtacénique demeure entièrement conservé et, après enlèvement de l'oxygène, il suffira d'un réarrangement des liaisons centrales pour revenir au naphtacène correspondant.

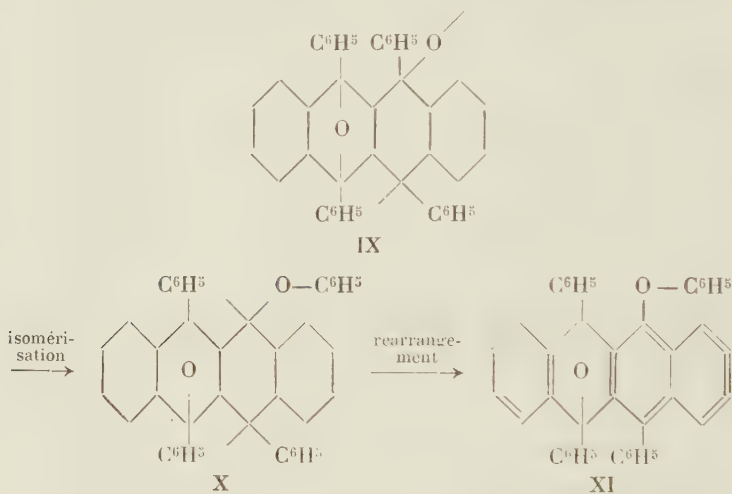
Mais, on le voit bien aussi, dans cette réduction, les rendements en naphtacène peuvent être plus mauvais que dans la réduction du monoxyde. En effet, il y a, dans le cas présent, deux réductions à faire au lieu d'une seule, et rien ne prouve que la deuxième se fasse aussi facilement que la première. Rien ne prouve non plus que l'établissement du deuxième pont oxydique n'ait pas changé le caractère du noyau aromatique, ce qui pourrait très bien se traduire par une aptitude plus grande à subir une hydrogénation plus prononcée.

On comprend non moins facilement pourquoi, par chauffage avec les agents de déshydratation, les isooxydes ne peuvent donner de diarylènediarylnaphtacènes. L'existence du deuxième pont oxydique rend leur formation impossible.

Quant aux analogies existant entre monoxydes et isooxydes, elles s'expliquent par un simple examen des formules.

Même le départ inattendu d'un groupement aryle sous l'influence des réducteurs et la formation subséquente de triarylnaphtacènes peut trouver une explication plausible.

Supposons en effet que, dans les conditions expérimentales indiquées, et sous l'influence de l'acide acétique bouillant, les isooxytétraarylnaphtacènes subissent une transposition, qui n'est pas sans analogies déjà connues (Voir en particulier 14). Elle pourra se faire par rupture du pont oxydique fixé en 11.12, de telle façon que l'atome d'oxygène, coupé du carbone 11, se présente avec une valence libre (IX) :



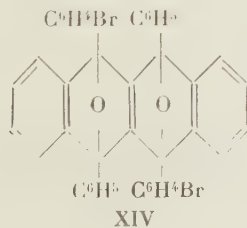
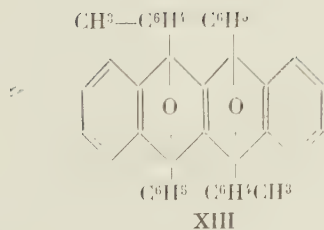
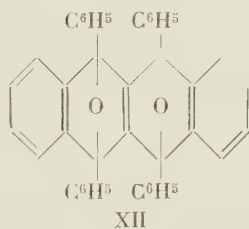
Mais étant donnée la très grande tendance de cet atome à se saturer, on pourra supposer qu'il s'intercalera entre le carbone 12 et le groupement phényle porté par celui-ci ; le produit (X), qui en résulte, pourrait se réarranger aussitôt pour donner (XI).

Cette réaction ne peut se faire qu'une fois dans chaque molécule. En effet, avant toute réaction, les quatre carbones méso sont bien équivalents et pourraient indifféremment

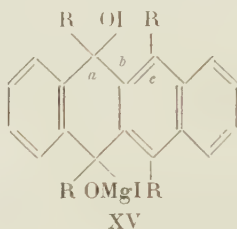
entrer en réaction les uns et les autres. Mais, dès le départ de la réaction, ceux des quatre atomes de C, qui n'ont pas réagi, ne sont plus en situation méso ; ils n'appartiennent plus qu'à une structure naphthalénique avec accolement hydroaromatique ; le produit est devenu un monoxyde de phénoxynaphtacène, où un seul groupement phényle se trouve dans une situation particulièrement favorable à une élimination.

On voit ainsi pourquoi les isooxytétraarylnaphtacènes peuvent, dans certaines conditions, perdre un groupement phényle et un seul pour donner un dérivé triarylé, et comment aussi, sous l'influence des réducteurs, on peut arriver, après enlèvement de l'atome d'oxygène restant, aux triarylnaphtacènes.

La formule VIII peut donc rendre compte, de façon satisfaisante, de toutes les propriétés observées jusqu'à présent ; c'est elle que je propose pour représenter la structure des isooxynaphtacènes. L'isooxytétraphénylnaphtacène devient donc le tétraphényl-9.10.11.12-bisépoxy-9.10.11.12-tétrahydro-9.10.11.12-naphtacène XII. Les isooxybis(*p*.tolyl) et isooxybis(*p*.bromophényl)diphénylnaphtacènes seront représentés par les formules XIII et XIV :

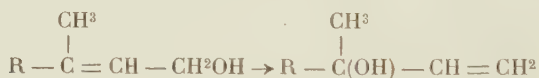


Quant au mécanisme proprement dit de la réaction, qui conduit à cette formule, je ne crois pas devoir écarter, *a priori*, la possibilité d'une scission de la molécule d'oxygène sous l'influence du réactif magnésien, suivant un processus imaginé par Ch. Dufraisse et M. Gérard (15). Il en résulterait un premier produit intermédiaire XV, contenant un système de trois carbones *a*, *b*, *c*, dont deux sont doublement liés et dont le troisième porte un substituant négatif.



On sait que, dans ces conditions, le substituant peut occuper deux positions différentes bien déterminées, *a* ou *c*, avec migration simultanée de la double liaison. Ce déplacement n'est autre chose qu'une transposition allylique, qui, dans les chaînes droites, est d'une généralité remarquable et se fait d'autant plus facilement que le substituant est plus électronégatif (16).

Les cas les plus classiques de cette réaction sont la transposition géraniol-linalol (17) :



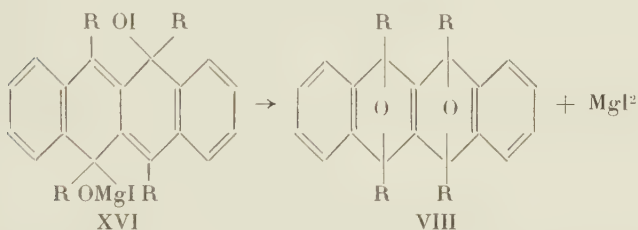
et la transposition cinnamique (18) :



Jusqu'à présent on n'a pas décrit de phénomène de ce genre dans le noyau naphtacénique, l'étude de ce dernier étant très peu avancée. Mais, rien ne nous empêche de supposer qu'une transposition semblable puisse s'y produire entre les substituants des carbones *a*, *b* et *c*, d'autant plus

que les deux carbones *a* et *c*, spécialement intéressés, sont des carbones triarylméthyliques très actifs.

Transposons donc le groupement — OI du carbone 9 au carbone 12, sans oublier la migration correspondante de la double liaison; il en résultera la configuration XVI, dans laquelle les deux atomes d'oxygène se trouvent fixés sur deux noyaux différents :



Si nous enlevons, à ce moment, une molécule de MgI^2 , au besoin après passage de l'atome d'iode du groupement — OI sur le carbone 9, les deux ponts oxydiques s'établissent très simplement dans les positions 9. 10 et 11. 12 prévues.

IV. — CONSTITUTION DES PSEUDOOXYTÉTRAARYLNAPHTACÈNES

Bien que ces produits aient été moins étudiés que les autres oxydes intermédiaires, quelques-unes des propriétés du pseudooxytétraphénylnaphtacène sont suffisamment caractéristiques pour pouvoir nous guider dans l'établissement d'une constitution.

Nous rappellerons particulièrement les faits suivants :

1° Le pseudooxytétraphénylnaphtacène est un isomère de l'oxyde dissociable et de l'isooxyde; l'isomérisation se fait sous l'influence des acides.

2° Il ne libère pas d'oxygène par chauffage et ne possède donc pas l'arrangement peroxydique spécial des oxydes dissociables.

3° Il réagit facilement cependant sur l'iodure de potassium

en solution acétique; il doit donc renfermer de l'oxygène peroxydique ordinaire.

4° Il contient un atome d'hydrogène mobile, car en présence du réactif de Grignard, il donne un dégagement gazeux.

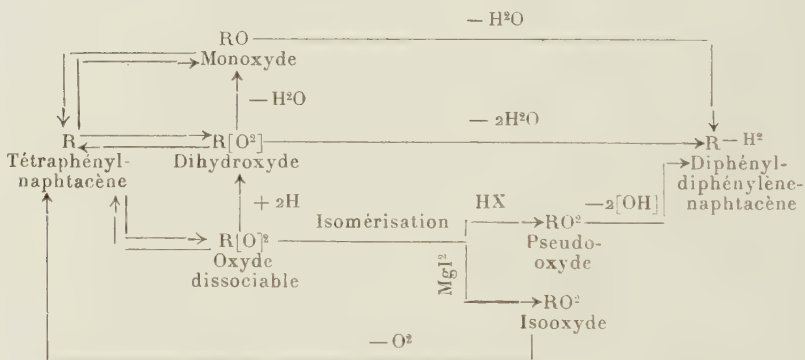
5° Il est très sensible à l'action de la lumière et de la chaleur.

6° Traité par les réducteurs, il ne redonne jamais de naphtacène; sa structure est donc plus complexe que celle d'un simple oxyde de naphtacène.

7° Il peut être déshydraté en diphénylènediphénylnaphtacène.

8° Il perd facilement un groupement phényle sous forme de phénol.

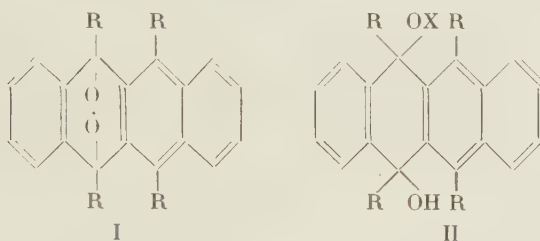
9° Dans l'ensemble, il ne se rattache donc aux autres oxydes que par son mode de formation, et son pouvoir de donner du diphénylènediphénylnaphtacène; c'est ce que montre le tableau suivant :



Relations entre le Pseudooxyde et les autres oxydes de Tétraarylnaphtacènes.

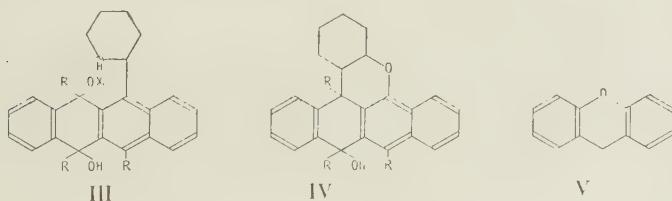
Pour comprendre son mode de formation, supposons qu'ici encore, l'action des acides sur l'oxyde dissociable s'apparente à celle envisagée par Ch. Dufraisse et M. Gérard dans la réaction des acides sur le photooxyanthracène (15).

Au contact d'un oxyde dissociable de tétraarylnaphtacène I, un acide HX provoquera donc l'ouverture du pont oxydique entre les deux atomes d'oxygène peroxydique; cette ouverture sera suivie de la fixation des groupements H et X sur les valences devenues libres des deux atomes d'oxygène (II).



Le produit intermédiaire formé possède maintenant en positions 9 et 10 des substituants particulièrement réactifs, qui en font un éther d'acide hypohalogéneux dans le cas d'un acide halohydrique, ou de peracide dans le cas de l'acide sulfurique. De plus, la nature du produit final, lequel contient encore le groupement oxhydre, nous montre que c'est le groupement négatif — OX, qui participe au stade suivant de la réaction. Or ce groupement ne peut guère réagir que sur un atome d'hydrogène situé en ortho sur l'un des groupements phényle fixés en position 11 et 12.

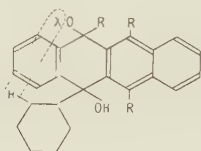
a) Si nous développons par exemple le phényle situé en 12 (III) nous obtenons, après le départ d'une molécule de HX, formée comme nous l'avons prévu, un produit contenant un noyau hétérocyclique hexagonal IV.



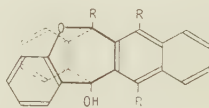
En redressant cette formule, nous constatons qu'elle ne représente autre chose qu'un dérivé du xanthène V. Or, celui-ci est connu comme un produit stable, et l'on ne voit pas pourquoi un corps, possédant la constitution IV, serait particulièrement instable à la lumière.

Enfin, l'oxygène de cette molécule ne posséderait aucune propriété peroxydique. Quant à la formation du diphenylènediphénylnaphtacène, qui se fait pratiquement avec un rendement quantitatif, elle serait irréalisable.

b) Si nous supposons, au contraire, que l'élément électro-négatif X réagit sur le groupement phénylique fixé en 10, et se combine avec l'atome d'hydrogène situé en ortho sur ce noyau (VI), nous aboutissons à un cycle hétérogène à 7 chaînons, qui aura la configuration (VII).



VI



VII

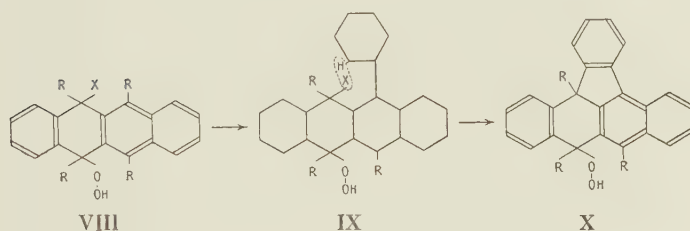
On sait peu de choses sur des cycles de ce genre ; il semble probable qu'ils seraient assez peu stables, ce qui serait en accord avec les propriétés observées.

Toutefois comme toutes les autres objections faites à la première formule subsisteraient, nous rejetons cette deuxième formule comme la première.

Dans ces conjectures, supposons que, sous l'influence des acides, le pont oxydique de l'oxyde dissociable se coupe non pas entre les deux atomes d'oxygène, mais entre la molécule d'oxygène et le carbone triarylméthylrique voisin. Normalement c'est toujours cette coupure qui s'avère la plus facile. L'élément X pourra alors saturer la liaison demeurée libre de l'atome de carbone 9, tandis que l'atome d'hydrogène saturera celle de la molécule d'oxygène restée en 10. Nous

avons ainsi une configuration intermédiaire VIII, dans laquelle l'élément électronégatif, fixé sur un carbone triarylméthylique, aura tendance à s'unir à un atome d'hydrogène des phényles placés en position 10 ou 12 pour quitter la molécule.

Si cette réaction se produit avec un atome d'hydrogène du phényle placé en 12 (IX), elle donnera lieu à une cyclisation supplémentaire, d'un type souvent rencontré dans la chimie des tétraarylnaphtacènes, qui conduira à la configuration X.



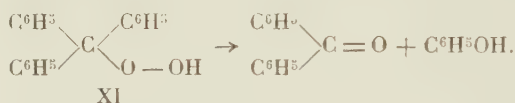
Cette nouvelle configuration permet de rendre compte, très simplement, de toutes les propriétés connues du produit. Elle explique, en particulier, le passage facile au diphenyldiphénylènenaphtacène, puisque la cyclisation en 9.12 a conduit à un cycle à 5 chaînons, lequel réalise, sur la moitié de la molécule déjà, la configuration du diphenylènediphénylnaphtacène.

Une nouvelle intervention d'agent réducteur ne saurait plus avoir d'autre effet que de produire en 10.11 une cyclisation identique et de conduire ainsi intégralement au diphenylènediphénylnaphtacène; ces phénomènes sont en accord parfait avec l'expérience. C'est la raison pour laquelle nous écartons l'hypothèse d'une cyclisation sur le phényle placé en 10, malgré l'analogie du mécanisme de formation qui s'établirait alors entre les pseudooxynaphtacènes et les pseudonaphtacènes (20). Une formule de structure dérivant

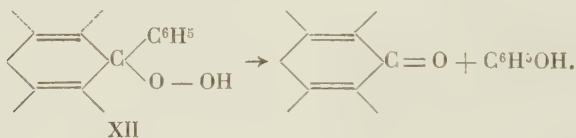
de celle des pseudonaphtacènes supprimerait la possibilité de la formation si facile des diaryldiarylènenaphtacènes par simple déshydratation.

La formule X explique non moins nettement les causes d'instabilité du produit, car elle en fait un hydroperoxyde d'alcoyle. Il existe, en effet, un important travail de H. Wieland et J. Maier (19) sur un hydroperoxyde d'alcoyle, dont les différents dérivés nous ont souvent servi de terme de comparaison : l'hydroperoxyde de triphénylméthyle.

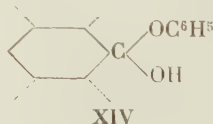
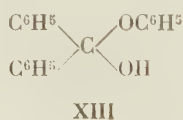
Cet hydroperoxyde, dont la formule de constitution (XI) a été établie par Wieland et Maier, présente en effet les plus grandes analogies avec les pseudooxynaphtacènes (XII). A l'état pur il est stable pendant quelque temps ; mais la présence d'impuretés entraîne sa décomposition rapide en phénol et benzophénone :



Nous pouvons supposer que, dans le cas du pseudooxynaphtacène, la décomposition se produise de la même manière ; on a alors l'explication du départ facile de phénol que j'ai signalé :



Avec Wieland nous pouvons admettre aussi, comme le départ direct d'un phényle reste peu probable, que la décomposition se fasse en passant par un produit intermédiaire de la forme XIII :



dans le cas de l'hydroperoxyde de triphénylméthyle, et de la forme XIV dans le cas du pseudooxynaphtacène. Chacune des autres propriétés s'expliquerait avec la même facilité.

La constitution de chacun des oxydes intermédiaires préparés se trouve ainsi établie, dans la mesure où le permettent les connaissances actuelles. Mais il est évident que les formules proposées sont susceptibles d'être modifiées, le jour où de nouvelles acquisitions expérimentales l'exigeront.

1. Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ. — *C. R.*, **191** (1930), 104.
2. Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ. — *C. R.*, **193** (1931), 63.
3. L. ENDERLIN. — *C. R.*, **202** (1936), 669; **202** (1936), 1188; **203** (1936), 192.
4. Ch. DUFRAISSE. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 1857.
5. SCHLENK et WEICKEL. — *Ber.*, **44** (1911), 1188.
6. Ch. DUFRAISSE et A. ETIENNE. — *C. R.*, **201** (1935), 280.
7. ALLEN et GILMAN. — *Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 937.
8. Ch. DUFRAISSE et LÉON VELLUZ. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 1905.
9. Ch. DUFRAISSE. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 1847.
10. Ch. DUFRAISSE et J. LE BRAS. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **4** (1937), 1037.
11. Ch. DUFRAISSE. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 1860.
12. M. GOMBERG et W. BACHMANN. — *Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), 2762.
13. L. ENDERLIN. — *C. R.*, **203** (1936), 192.
14. WIELAND. — *Ber.*, **44** (1911), 2550.
15. Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD. — Soc. Chim. Procès-verbal de la Séance du 26 juin 1936.
16. KIRRMANN-GRIGNARD. — *Traité de Chimie Organique*, **2**, p. 831, Paris, 1937.
17. Voir en particulier : BOUCHARDAT. — *C. R.*, **116** (1893), 1253 et STEPHAN. *J. prakt. Chem.*, **58** (1898), 111.
18. Voir entre autres : MOUREU et GALLAGHER. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **29** (1921), 1009.
19. H. WIELAND et J. MAIER. — *Ber.*, **64** (1931), 1205.
20. Ch. DUFRAISSE. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 1847.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES OXYDES INTERMÉDIAIRES EN RELATION AVEC LEUR CONSTITUTION

CHAPITRE PREMIER

THERMOCHEMIE DES TÉTRAARYLNAPHTACÈNES ET DE LEURS OXYDES

I. — INTRODUCTION

Au début de cet exposé, nous avons indiqué pour quelles raisons l'étude thermochimique de la question des tétraarylnaphtacènes et de leurs oxydes nous a paru utile. Grâce à l'évaluation des échanges d'énergie, qui se produisent dans les différentes transformations, nous pensions obtenir quelques renseignements sur la nature de ces dernières et les propriétés parfois singulières des produits auxquels elles conduisent.

En effet, si la thermochimie nous avait révélé que la formation des oxydes dissociables était endothermique, nous aurions pu en déduire que ces oxydes étaient des produits riches en énergie et instables, et que leur instabilité se traduisait par la dissociabilité.

Au contraire, si leur formation se montrait exothermique, elle se ramenait à une combustion partielle de la molécule et les oxydes dissociables n'étaient plus que des composés

oxygénés normaux. Il fallait dans ce cas, trouver une autre explication de la dissociabilité.

D'autre part, la connaissance des chaleurs de combustion des divers oxydes nous permettait de calculer leur chaleur de formation, et de comparer celle-ci aux valeurs correspondantes de fonctions oxygénées connues. Il y avait là un moyen de vérifier le mode de liaison de l'oxygène dans les formules proposées.

On pouvait même espérer, grâce aux connaissances générales de thermochimie que l'on possède maintenant, réussir à tirer, des résultats numériques obtenus, un argument pour ou contre la constitution actuellement admise pour les anciens rubènes. Leur nouvelle formule, en effet, en faisant d'eux des tétraarylbenzoanthracènes, vient les ranger dans une série de produits polynucléaires, qui a déjà fait l'objet de nombreuses mesures calorimétriques. En confrontant les constantes thermochimiques obtenues par moi-même à celles de produits analogues déjà connus, il devenait possible de calculer, grâce à l'une des systématiques habituellement employées, les valeurs théoriques correspondantes. L'accord ou le désaccord entre ces dernières et les valeurs expérimentales devait confirmer ou infirmer les formules adoptées.

Les produits que j'ai ainsi étudiés sont les suivants :

- 1° Le tétraphénylnaphtacène : $C^{42}H^{28}$.
- 2° Le pseudotétraphénylnaphtacène : $C^{42}H^{28}$.
- 3° L'oxyde dissociable de tétraphénylnaphtacène : $C^{42}H^{28}(O^2)$.
- 4° L'isooxyde : $C^{42}H^{28}O^2$.
- 5° Le pseudooxyde : $C^{42}H^{28}O^2$.
- 6° Un oxyde intermédiaire : le monoxyde : $C^{42}H^{28}O$.

Tous ces produits ont été soigneusement purifiés par recristallisation dans le benzène.

II. — DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT EN EAU DU CALORIMÈTRE

Appareillage et technique. — L'appareillage utilisé fut celui qui a été mis au point au Laboratoire de Chimie organique du Collège de France, par Moureu, Landrieu et leurs élèves.

Il se compose du calorimètre semi-adiabatique n° 2 de Landrieu (1) et de la bombe à revêtement de platine n° 3 de Moureu (2).

Le thermomètre employé fut le thermomètre à mercure Poulenc n° 142 177, gradué au 1/100 de degré et qui avait fait, de la part de Landrieu et Baylocq, l'objet d'une étude approfondie.

Les produits étudiés sont brûlés sous forme de pastilles, obtenues par compression du corps pulvérisé. L'inflammation se produit au moyen d'un fil de platine, porté électriquement au rouge, qui met lui-même le feu à une mèche de fulmicoton sur laquelle repose la pastille.

L'évaluation de la quantité de chaleur, due à la formation d'acide nitrique à partir de la mèche de fulmicoton, se fait par titrage de la quantité d'acide.

Conditions expérimentales. — Toutes les mesures ont été effectuées dans des conditions rigoureusement identiques :

1° Température initiale de $17^{\circ} \pm 0^{\circ}005$.

2° Température finale voisine de 20° .

3° Pression d'oxygène dans la bombe mesurée au manomètre Bourdon : 25 kg.

4° Poids d'eau dans le calorimètre 2 000 g. ± 0 g. 02.

5° Vitesse d'agitation de l'eau : 40 ± 1 périodes par minute.

6° Volume de la bombe : 320 cm³.

7° Poids d'eau dans la bombe : 0 g. 50 $\pm$ 0,05.

8° Température environnante : 19° $\pm$ 1°.

Détermination de la capacité calorifique de l'ensemble calorimétrique. — Cette détermination a été faite au moyen d'un échantillon d'acide benzoïque du Bureau of Standards de Washington.

La chaleur de combustion indiquée pour cet acide, pesé dans l'air, est de 6 329 cal. 15° à 20°. C'est donc à cet étalon que se réfèrent toutes mes expériences.

TABLEAU I

*Etalonnage du Calorimètre
au moyen de l'acide benzoïque Standard.*

Poids d'acide benzoïque (Air)	Élévation de température		Chaleur dégagée en cal. 15°			Capacité calorifique
	observée	corrigée	Acide benzoïque	NO ³	Mèche	
1 g. 2276	3°119	3°121	7769,5	10,42	6,9	2494,9
1 g. 1995	3°050	3°050	7591,6	10	7,36	2494,7
1 g. 1630	2°956	2°957	7360,6	11	7,13	2495,3
1 g. 092	2°772	2°775	6911,9	9,73	4,95	2495,6
1 g. 0087	2°560	2°563	6384,0	9,73	3,15	2495,3

Le tableau I donne le détail de ces mesures ; la valeur moyenne obtenue est égale à 2 495 calories.

Bien que l'écart entre les valeurs extrêmes ne soit que de l'ordre de 1 p. 2000, j'ai voulu vérifier si les combustions, tout en ne montrant aucun résidu de charbon visible dans la bombe, ne laissent pas de produits combustibles dans la phase gazeuse. C'est pourquoi j'ai exécuté une série spéciale de déterminations, dans laquelle j'ai soumis à l'analyse, par la méthode de Dumas, les gaz résiduels de la combustion, après les avoir débarrassés préalablement du gaz carbonique et de la vapeur d'eau qu'ils contenaient.

Cette opération est très longue, le volume de gaz à faire passer sur la grille étant de 8 litres ; il faut, de plus, que ce passage s'exécute assez lentement pour que les faibles proportions de gaz carbonique et d'eau formées puissent être absorbées. La quantité de CO^2 , que j'ai réussi ainsi à mettre en évidence, fut habituellement voisine de 0 g. 001 ; elle semble donc insignifiante. Au contraire la quantité d'eau se révèle plus forte ; elle peut atteindre 0 g. 009, chiffre sans aucun rapport avec la quantité de CO^2 trouvée en même temps. Ces mêmes proportions se représentent d'ailleurs, si l'on fait passer sur la grille l'oxygène pur préalablement enfermé dans la bombe : leur présence ne provient donc pas de combustions incomplètes, mais plutôt d'imperfections ou d'accidents, qui se produisent dans l'exécution des dosages. C'est pourquoi, il n'y a pas lieu d'en tenir compte, et on peut regarder comme complète la combustion de l'acide benzoïque, effectuée dans les conditions indiquées.

III. — DÉTERMINATION DE LA CHALEUR DE COMBUSTION DU TÉTRAPHÉNYLNAPHTACÈNE ET DE SES DÉRIVÉS

a) *Préparation des produits.* — *Tétraphénylnaphtacène* (P. F. au bloc Maquenne : 334°). — Lorsque j'ai commencé l'étude thermochimique du tétraphénylnaphtacène, j'ai rencontré immédiatement de grandes difficultés. Le produit brûle très mal et on trouve le plus souvent des résidus abondants de charbon. C'est ainsi que, dans une première série d'expériences, j'ai obtenu des chaleurs de combustion s'étalant entre 9 462 et 9 477 calories par gramme ; la concordance n'était donc que de l'ordre de 1 p. 500, très éloignée de la concordance de 1 p. 2 000 obtenue dans les combustions d'acide benzoïque, et même de la précision de 1 p. 1 000 que l'appareil donne couramment.

Pour remédier à cet état de choses, j'ai essayé de faire des

corrections de charbon ; mais celui qui se déposait ici n'avait rien d'un charbon diamant : se présentant sous forme de taches de goudron, projetées contre les parois et impossibles à enlever, il rendait toute correction illusoire.

Heureusement, je m'aperçus bientôt que la combustion se faisait d'autant mieux que la pastille du produit se trouvait moins serrée. J'en arrivai donc peu à peu à faire des pastilles tellement lâches, qu'il était presque impossible de les manipuler avec des pinces. Ces pastilles se fabriquent au pastilleur comme les autres ; mais on arrête le serrage dès qu'on sent, sous le piston, la résistance de la poudre. Par la suite, ce même tour de main m'a servi à la préparation des pastilles des autres dérivés et m'a toujours permis d'obtenir des combustions complètes, sans aucune trace de charbon ou de gaz non brûlés.

Pseudotétraphénylnaphtacène. — Après purification, l'échantillon employé a été débarrassé de son solvant par chauffage dans le vide jusqu'à poids constant.

Point de fusion au bloc Maquenne : 278°.

Oxyde dissociable de tétraphénylnaphtacène. — Le produit utilisé, dans ce cas, fut un produit fraîchement préparé, séché pendant 24 heures dans un dessiccateur, en présence d'acide sulfurique et de graisse, et conservé ensuite à l'air, mais à l'obscurité, pendant 3 jours.

La question de la dessiccation a ici une très grande importance ; on sait, en effet, que l'oxyde dissociable ne peut être privé de son solvant de cristallisation sans se décomposer. Il faut donc opérer sur un produit solvaté, après avoir déterminé préalablement la proportion de solvant.

Or, aucune des méthodes habituellement employées ne permet cette détermination avec une grande précision. La cryoscopie ne donne guère qu'une approximation de 5 à 10 o/o, trop faible pour distinguer entre une demi-molécule et une molécule entière de benzène, celles-ci ne représentant respectivement qu'une proportion de 6 ou 12 o/o de la molé-

cule entière. L'analyse élémentaire elle-même est insuffisante; ses données sont trop peu influencées par la présence du solvant. Ainsi on a calculé que, si la teneur en carbone est de 89,68 o/o dans le cas d'une molécule entière de benzène de cristallisation, elle reste de 89,51 dans le cas d'une demi-molécule.

J'ai donc adopté une troisième méthode, qui consiste dans la pesée directe du solvant, chassé par dissociation thermique. Ce procédé m'a paru comporter moins d'incertitudes, bien qu'il présente, lui aussi, le danger d'une libération de corps, tels que le phénol, provenant d'une décomposition plus avancée. En vue de provoquer le départ du solvant seul, on porte lentement jusqu'à 225° la température d'une quantité pesée de l'oxyde dissociable, en faisant le vide à la trompe à eau. Le benzène, aspiré au fur et à mesure de sa libération, vient se condenser dans un tube en U, refroidi dans un mélange d'acétone et de neige carbonique. Le tableau II donne les résultats obtenus.

TABLEAU II
*Teneur en benzène
de l'oxyde dissociable de Tétraphénylnaphtacène.*

Poids d'oxyde dissociable	Poids de benzène recueilli	Poids théorique pour 1 molécule de benzène	o/o de 1 molécule obtenu
1 g. 9005	0 g. 1113	0 g. 230	49 o/o
2 g. 2154	0 g. 1495	0 g. 269	56 o/o

Ces chiffres correspondent bien à la présence d'une demi-molécule de benzène dans une molécule d'oxyde; c'est donc cette valeur que nous adopterons dans nos calculs.

Pseudooxytétraphénylnaphtacène. — Ce produit retient, lui-aussi, du solvant dont on ne peut le débarrasser sans

TABLEAU III
Chaleur de combustion, par gramme, du Tétraphénylnaphtacène et de ses dérivés.

Produits	Poids de substance (air)	Élévation de température		Chaleur dégagée en calories			Moyenne
		observée	corrignée	totale	N ³ H	fulmicoton	
Tétraphénylnaphtacène	0,802	3,125	3,127	7 801,8	5,7	6,7	9 447,0
	0,8166	3,113	3,116	7 774,4	6,9	6,7	9 503,7
	0,8093	3,084	3,087	7 702	6,6	7,4	9 419,6
	0,8107	3,088	3,090	7 710,7	6,3	6,0	9 494,8
Pseudotétraphénylnaphtacène	0,7879	2,986	2,994	7 470	6,9	5,4	9 465,3
	0,8025	3,120	3,128	7 801,8	6,9	7,4	9 471,7
	0,8012	3,225	3,234	8 068,8	7,2	4,2	9 465,9
	0,807	2,816	2,819	7 034,6	12,5	7,2	8 985,4
Oxyde dissociable de Tétraphénylnaphtacène + 1/2 C ⁶ H ⁶	0,8000	2,884	2,891	7 213,0	11,8	8,3	8 991,1
	0,769	2,774	2,777	6 929,1	12,1	6,7	8 985,0
	0,8351	3,013	3,015	7 523,4	11,1	7,6	8 980,5
	0,7132	2,680	2,685	6 683,2	10,4	7,4	8 992,4
Pseudoxytétraphénylnaphtacène + C ⁶ H ⁶	0,7581	2,765	2,771	6 914,8	6	5,4	9 106,3
	0,7934	2,893	2,898	7 230,5	6,3	4	9 100,3
	0,8034	2,931	2,938	7 330	6,6	3,3	9 110,4
Isooxytétraphénylnaphtacène	0,8494	3,008	3,007	7 503,9	6,1	5,1	8 820,0
	0,8559	2,990	2,994	7 470	4,5	3,6	8 821,2
	0,8462	2,994	2,995	7 473	6,6	3,6	8 819,5
Monoxyde de Tétraphénylnaphtacène	0,8048	2,954	2,956	7 375,9	7,2	5,8	9 148,7
	0,782	2,870	2,873	7 170	6,0	6,3	9 152,0
	0,748	2,746	2,749	6 870	6,9	5,6	9 154,3

destruction complète, et dont il faudra par conséquent tenir compte dans les calculs. Mais il n'existe malheureusement aucune méthode permettant de savoir quelle en est la quantité exacte ; même le chauffage modéré, qui donne de bons résultats dans le cas de l'oxyde dissociable, est inapplicable ici, car il provoque un dégagement immédiat de phénol. Pourtant les résultats de l'analyse élémentaire s'accordent assez bien avec ceux qu'on peut calculer en admettant la présence d'une molécule de benzène par molécule d'oxyde. C'est donc cette dernière proportion que nous avons adoptée.

Point de fusion et de décomposition au bloc Maquenne : 205°.

Isooxytétraphénylnaphtacène. — Très stable, ce produit a été débarrassé de son solvant de cristallisation par chauffage dans le vide.

Point de fusion au bloc Maquenne : 267°-268°.

Monoxyde de tétraphénylnaphtacène. — Point de fusion du produit employé : 325°.

b) *Résultats.* — Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau III, dans lequel je donne la chaleur de combustion par gramme de chacun des produits. Il faut noter toutefois que, dans le cas de l'oxyde dissociable et du pseudooxyde, les chiffres indiqués correspondent à un produit muni de son solvant. Comme ces chiffres appellent encore d'autres corrections, je ne donnerai les valeurs corrigées que plus loin.

IV. — CHALEURS DE COMBUSTION MOLÉCULAIRES ET CHALEURS DE FORMATION

Ces chaleurs ont été calculées par les méthodes habituelles. Mais la correction des chaleurs de combustion brutes, trouvées pour l'oxyde dissociable et le pseudooxyde, demande quelques explications.

a) *Correction de la chaleur de combustion brute de l'oxyde*

dissociable de tétraphénylnaphtacène. — Comme nous l'avons vu, la formule brute du produit utilisé est $C^{42}H^{28}O^2$, $1/2 C^6H^6$; son poids moléculaire est donc de 603, ce qui donne pour la chaleur de combustion moléculaire de l'oxyde, associé à son solvant, la valeur :

$$8\,988,3 \times 603 = 5\,419,95 \text{ soit } 5\,420 \text{ K./cal.}$$

De cette valeur il faut retrancher, avant tout, la chaleur de combustion de la demi-molécule de benzène (782,5 K./cal. par molécule liquide (3)), soit : 391,25 K./cal.

Mais la valeur ainsi obtenue reste encore privée de la quantité de chaleur qu'il a fallu fournir au produit pour transformer le benzène solide de la molécule en benzène liquide, à partir duquel a été déterminée la chaleur de combustion utilisée.

La chaleur de solidification du benzène étant de 2,35 K./cal. par molécule, c'est donc 1,18 K./cal. qu'il faut ajouter à la valeur trouvée pour tenir compte de cette correction.

Une autre partie de la chaleur réellement dégagée par la combustion est employée à dissocier la combinaison benzène-oxyde dissociable. Pour l'évaluer, on peut assimiler la chaleur de solvation qui lui correspond à une chaleur d'hydratation, les premières n'ayant pour ainsi dire pas été étudiées. Les chaleurs d'hydratation sont en général assez faibles; celle du glucose $C^6H^{12}O^6$, H^2O par exemple est de 2,84 K. cal. Si nous adoptons cette valeur pour la chaleur de solvation de l'oxyde dissociable, nous serons obligés d'ajouter encore environ 1,5 K./cal. à la valeur brute déjà trouvée.

Quant à l'oxygène, sa présence n'introduit, à notre avis, aucune perturbation dans la combustion; comme nous le montrerons plus loin, c'est de l'oxygène lié normalement, dont la présence ne doit entraîner aucune correction spéciale.

En tenant compte de ces différents facteurs, nous trouve-

rons finalement pour la chaleur de combustion de l'oxyde dissociable, exempt de solvant, la valeur :

$$5\,420 - 391,25 + 1,18 + 1,5 = 5\,031,4 \text{ K./cal.}$$

En divisant cette quantité par 564, poids moléculaire du produit exempt de solvant, on trouve pour la chaleur de combustion par gramme, 8 921 cal.

b) *Correction de la chaleur de combustion brute du pseudo-oxytétraphénylnaphtacène.* — Comme dans le cas de l'oxyde dissociable, et pour les mêmes raisons, la présence de la molécule de benzène, entraîne ici des corrections correspondant à sa chaleur de combustion, sa chaleur de liquéfaction et sa chaleur de solvation. La chaleur de combustion moléculaire brute du pseudooxyde étant de 5 845,8 K./cal./mol., la valeur corrigée que l'on obtient, suivant la méthode précédente, pour le produit exempt de solvant sera de :

$$5\,845,85 - 782,5 + 2,35 + 2,5 = 5\,068,2 \text{ soit } 5\,068 \text{ K./cal. par molécule, ou } 8\,985,8 \text{ cal. par gramme.}$$

Toutes les chaleurs de combustion moléculaires ainsi calculées sont consignées dans le tableau IV.

Selon l'habitude, les chaleurs de combustion par gramme sont exprimées en petites calories, et les chaleurs de combustion moléculaires en grandes calories.

De plus j'ai porté dans une colonne, intitulée « *Qv brut* », les valeurs brutes trouvées pour l'oxyde dissociable et l'isooxyde et dans une colonne, intitulée « *Qv corrigé* », les valeurs correspondantes après corrections.

Une dernière colonne donne enfin les chaleurs de formation des composés, obtenus en retranchant leur chaleur de combustion à pression constante de la somme des chaleurs de combustion des éléments. Dans ce dernier calcul j'ai adopté 94,43 K./cal. pour la chaleur de combustion de l'atome de carbone et 68,35 K./cal. pour la chaleur de combustion d'une molécule d'hydrogène.

TABLEAU IV. — Chaleurs de combustion moléculaires en K.cal./mol.

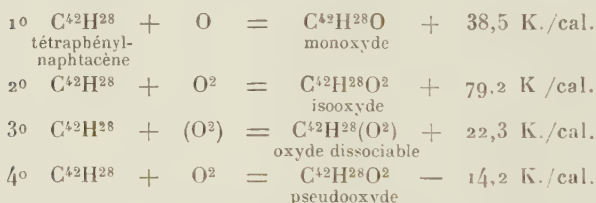
Produits	Formule brute	Poids moléculaire	Qv moyen par g.		Qv en K.cal./mol		Qp	Qf
			brut	corrigé	brut	corrigé		
Tétraphénylnaphtacène	$C^{12}H^{28}$	532		9 499		5 053,4	5 057,3	— 134,4
Pseudotétraphénylnaphtacène	$C^{12}H^{28}$	532		9 467,6		5 036,7	5 040,7	— 117,8
Oxyde dissociable de tétraphénylnaphtacène	$C^{12}H^{28}O^2 + 1/2C^{16}H^6$ $C^{12}H^{28}O^2$	603 564	8 988,3	8 921	5 420	5 031,4	5 035	— 112
Pseudooxytétraphénylnaphtacène	$C^{12}H^{28}O^2 + C^{16}H^6$ $C^{12}H^{28}O^2$	642 564	9 105,7	8 985,5	5 845,8	5 068	5 071,5	— 148,5
Isonoxytétraphénylnaphtacène	$C^{12}H^{28}O^2$	564		8 820,2		4 974,6	4 978,1	— 55
Monoxyde de tétraphénylnaphtacène	$C^{12}H^{28}O$	548		9 151,7		5 015,1	5 018,8	— 96

V. — CHALEURS DE RÉACTION

J'ai, enfin, jugé utile de calculer, à l'aide des données numériques précédentes, les quantités de chaleurs mises en œuvre dans les différentes réactions qui conduisent, soit du tétraphénylnaphtacène à son isomère ou à ses oxydes, soit d'un oxyde à un autre. A cet effet, il suffit de retrancher la chaleur de combustion des différents corps de celle du terme de comparaison choisi ; les résultats positifs ou négatifs montrent si les réactions d'oxydation ou d'isomérisation correspondantes se font avec absorption ou dégagement de chaleur.

a) *Passage du tétraphénylnaphtacène à ses oxydes.* — On voit, immédiatement, qu'à partir de l'hydrocarbure primitif, toutes les oxydations se font avec perte d'énergie, sauf celle qui conduit au pseudooxynaphtacène.

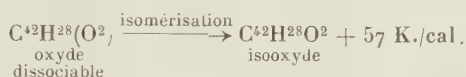
On a, en effet :



La formation de l'oxyde dissociable, en particulier, est incontestablement exothermique. La chaleur dégagée s'élève à 22,3 K./cal. ; elle ne diffère que légèrement de la valeur (23 K./cal.) indiquée dans le travail préliminaire. Toutes les conclusions que nous en avons tirées, se trouvent donc confirmées ; la lumière n'a, dans la formation de cet oxyde, qu'un effet catalytique. De plus, la quantité de chaleur mise en œuvre, tout en restant faible, correspond à une réaction chimique normale ; la molécule d'oxygène est donc fixée sur le reste hydrocarboné par des liaisons normales. La disso-

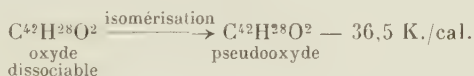
ciabilité ne vient pas de la richesse du produit en énergie, car le pseudooxyde, qui se forme à partir de l'hydrocarbure avec absorption d'énergie, n'a aucune tendance à libérer de l'oxygène moléculaire, tout en se décomposant, lui aussi, très facilement.

b) *Passage de l'oxyde dissociable à ses isomères.* — La transformation de l'oxyde dissociable en isooxyde est exothermique et dégage 57 K./cal :



C'est là une quantité de chaleur assez forte. Elle correspond à la formation d'un produit stable, et explique pourquoi on trouve si facilement ce produit, quand on soumet l'oxyde dissociable à une réaction quelconque.

Le passage de l'oxyde dissociable au pseudooxyde au contraire, est endothermique et absorberait, d'après nos calculs, une quantité de chaleur égale à 36,5 K./cal :



C'est là un résultat assez singulier pour une isomérisation s'effectuant simplement sous l'influence de l'acide sulfurique. Sur ce point donc le travail devrait être repris ; peut-être l'anomalie constatée est-elle simplement due à la teneur en solvant adoptée et qu'on a aucun moyen de déterminer avec plus de précision en ce moment.

c) *Passage du tétraphénylnaphtacène au pseudotétraphénylnaphtacène.* — Cette isomérisation est exothermique ; elle correspond à une perte de 17 K./cal. par molécule, et doit donc conduire à un produit plus stable que l'hydrocarbure primitif ; ce qui est tout à fait conforme à l'expérience.

VI. — THERMOCHEMIE ET CONSTITUTION
DES TÉTRAARYLNAPHTACÈNES ET DE LEURS OXYDES

On a proposé, jusqu'à présent, plusieurs systématiques pour calculer les chaleurs de combustion des corps organiques. Celle qui paraît le mieux convenir au but que nous poursuivons est la systématique de Swietoslawski (4), basée sur le calcul des chaleurs de formation des liaisons atomiques contenues dans les molécules. D'après son principe même, elle est susceptible de nous renseigner, dans une certaine mesure, sur le caractère des transpositions intramoléculaires et intermoléculaires qui se produisent au cours des réactions ; c'est pourquoi nous l'avons choisie de préférence à d'autres.

En réalité Swietoslawski ne calcule pas directement les chaleurs de formation de ces liaisons, mais des expressions dont les chaleurs de formation sont les seules variables, et qu'il appelle caractéristiques thermochimiques des liaisons C — H et C — C.

Avec lui nous désignerons par x la caractéristique thermochimique de la liaison C — H et par y celle de la liaison C — C. La valeur des caractéristiques varie avec l'état physique de la substance et ne reste évidemment pas la même pour les états gazeux, liquide et solide. Dans ce dernier cas les valeurs à adopter sont :

$$x = 52,70 \text{ K./cal. et } y = 50,90 \text{ K./cal.}$$

Avec un produit oxygéné, d'autres caractéristiques interviennent, qui tiennent compte des chaleurs de formation des liaisons carbone-oxygène. La somme des caractéristiques thermochimiques d'un produit est égale à sa chaleur de combustion.

a) *Thermochimie et constitution des rubènes.* — La première formule retenue pour représenter la structure des

rubènes était une formule bisindénique (5) dont les deux moitiés, exactement symétriques, étaient reliées par une liaison éthylénique. La formule actuellement admise, au contraire, en fait un dérivé benzoanthracénique.

Or, lorsqu'on applique la méthode de Swietoslawski au calcul des constantes thermochimiques du benzène, du naphthalène et de l'anthracène, on constate qu'une liaison $C = C$, en cycle fermé, équivaut à deux liaisons simples $C - C$; ainsi la chaleur de formation du noyau naphthalénique est exactement égale à la somme des chaleurs de formation de 16 liaisons $C - C$ et de 8 liaisons $C - H$. Par contre la présence d'une liaison éthylénique vraie dans un composé, entraîne une correction assez importante.

Il semblait donc, à première vue, qu'une pareille systématique devait permettre de distinguer nettement, pour les anciens rubènes, entre la formule benzoanthracénique et la formule bisindénique.

Or, la formule naphtacénique du tétraphénylrubène comporte 70 liaisons $C - C$ et 28 liaisons $C - H$. On trouve donc pour la chaleur de combustion théorique :

$$Q = \Sigma x.y. = 70y + 28x = 5\,038,6 \text{ K./cal.}$$

alors que la valeur expérimentale est de 5 057,3 K./cal. La concordance est de l'ordre de 3 pour 1 000 environ.

Avec la formule bisindénique, au contraire, le nombre des liaisons $C - C$ et $C - H$ n'ayant pas varié, $\Sigma(x.y)$ est égal aussi à 5 038,6 K./cal. Mais il faut ajouter à cette valeur l'incrément dû à la présence de la liaison éthylénique centrale, qui est de 16,6 K./cal. en moyenne. La chaleur de combustion définitive calculée, dans ce cas, est donc de :

$$5\,038,6 + 16,6 = 5\,055,2 \text{ K./cal.}$$

valeur en parfait accord avec la valeur expérimentale.

Mais on sait que, néanmoins, pour des raisons physiques et chimiques péremptoires, cette formule a dû être rejetée et remplacée par la première. Ce fait montre bien que, même

avec les techniques modernes, les problèmes de constitution sont souvent trop délicats pour pouvoir être résolus par la thermochimie.

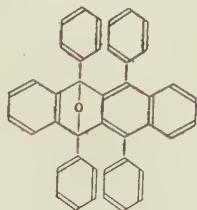
b) *Thermochimie et constitution des oxydes intermédiaires.* — On possède, à l'heure actuelle, de nombreux renseignements sur les chaleurs de combustion des composés organiques oxygénés; toutes les fonctions qui contiennent cet élément : aldéhydes, cétones, acides, éthers, alcools et même oxydes d'éthylène ont servi successivement de terrains d'expérience à de nombreux chercheurs. Mais on n'a jamais encore, à notre connaissance, étudié de composés à pont oxydique analogues à ceux dont il est question ici. Je ne pourrai donc m'appuyer, pour étayer mes formules, que sur des analogies assez lointaines; celles-ci nous permettront néanmoins de faire quelques comparaisons intéressantes, et de calculer les caractéristiques thermochimiques correspondant aux fonctions spéciales étudiées.

Monoxydes. — La formation des monoxydes à partir des hydrocarbures est exothermique, la quantité de chaleur dégagée s'élevant à 38,5 K./cal. Au point de vue chimique ce ne sont ni des aldéhydes ni des cétones. La formule de structure que je leur ai attribuée, et qui est basée sur le mode de formation par déshydratation d'un glycol, en fait des éthers-oxydes internes de nature un peu spéciale.

Or, d'après Lemoult (6), le dégagement de chaleur correspondant à l'introduction d'une fonction éther-oxyde dans une molécule d'hydrocarbure, correspond à un dégagement de chaleur moyen de 33 K./cal. Ce chiffre est évidemment assez éloigné des 38 K./cal. que je trouve dans le cas des monoxydes. Mais la différence pourrait s'expliquer *a priori* par une tension au moins légère du cycle oxygéné puisque Roth et Ostling (7) d'une part, et Hückel (8) d'autre part, ont montré que la chaleur de combustion des produits augmentait avec la tension des cycles. De plus l'introduction de l'atome d'oxygène dans la molécule entraîne un réarrange-

ment des doubles liaisons dans le noyau hexagonal intéressé, qui pourrait bien, lui aussi, provoquer l'apparition de phénomènes énergétiques capables d'expliquer la différence observée.

Si, en se plaçant à un point de vue purement théorique, on se propose de calculer la somme des caractéristiques d'un hydrocarbure ayant par avance la structure du squelette hydrocarboné du monoxyde, on constate que celui-ci posséderait 69 liaisons C — C, et 28 liaisons C — H. $\Sigma(x.y.)$ serait donc égal, dans ce cas, à 4 987,7 K./cal., alors que la chaleur de combustion obtenue pratiquement s'élève à 5 018,83 K./cal.



La différence constatée, représente donc la chaleur dégagée par la fixation de l'atome d'oxygène sur un hydrocarbure possédant déjà par avance la structure indiquée ou la valeur de la caractéristique thermochimique du système de liaisons C — O — C.

Elle est donc égale à :

$$5\,018,8 - 4\,987,7 = 31,13 \text{ K./cal.}$$

Or si, pour préciser la moyenne de 33 K./cal. donnée par Lemoult, nous prenons comme exemple le cas du plus simple des oxydes, celui dont les déterminations peuvent être regardées comme les plus sûres, c'est-à-dire l'oxyde de méthyle (9) :



nous trouvons pour l'établissement du pont oxygéné — O — une valeur presque identique.

En effet $\Sigma(xy)$ donne alors 316,6 K./cal. alors que la chaleur de combustion déterminée expérimentalement s'élève à :

$$Q = 348 \text{ K./cal.}$$

La différence, due à la création de la fonction éther-oxyde, est de :

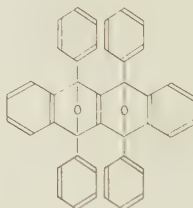
$$348 - 316,6 = 31,4 \text{ K./cal.}$$

chiffre très voisin des 31,1 cal. trouvées avec le monoxyde.

Ces résultats montrent que la création d'une fonction éther-oxyde dans une molécule d'hydrocarbure ordinaire, et l'établissement de la même fonction en pont dans un noyau hexagonal entraînent les mêmes phénomènes énergétiques. Il en découle que, dans le monoxyde, ce pont ne subit aucune tension anormale et que l'excès de chaleur dégagée (5 K./cal.) est uniquement dû au réarrangement des liaisons provoqué par l'introduction de l'oxygène dans la molécule.

La concordance ainsi constatée me paraît fournir un excellent argument en faveur de la formule adoptée.

Isooxydes. — La formule proposée pour ces substances en fait un produit contenant deux ponts oxydiques, identiques à celui des monoxydes. Si cette formule est exacte, la chaleur de réaction correspondant à la formation de l'isooxyde à partir du naphtacène doit être approximativement le double de celle du monoxyde à partir du même hydrocarbure. C'est bien ce que l'on constate, puisque l'on trouve 79,3 K./cal. dans le premier cas et 38,3 K./cal. dans le second.



D'autre part, l'application de la systématique de Swietoslawski nous donne les renseignements suivants : la formule proposée comporte 68 liaisons C — C et 28 liaisons C — H. La somme des caractéristiques thermochimique x et y qui leur correspondraient dans un hydrocarbure ayant par avance le squelette hydrocarboné des isooxydes, serait donc de :

$$50,90 \times 68 + 52,70 \times 28 = 4936,8 \text{ K./cal.}$$

La différence entre cette valeur calculée, et la chaleur de combustion expérimentale devient alors égale à :

$$4978 - 4936,8 = 41,27 \text{ K./cal.}$$

pour l'ensemble des deux systèmes de liaisons C — O — C.

Or si nous prenons les diéthers organiques les plus simples, tels que le formal diméthylique :



et le formal diéthylique :



et si nous calculons par la même méthode la caractéristique thermochimique de leurs groupements :



nous trouvons :

a) pour le formal diméthylique (10) :

$$\text{Chaleur de combustion expérimentale} = 462,8 \text{ K./cal.}$$

$$\Sigma(xy) = 421,6 \text{ K./cal.}$$

b) pour le formal diéthylique :

$$\text{Chaleur de combustion expérimentale} = 774,5 \text{ K./cal.}$$

$$\Sigma(xy) = 734,20 \text{ K./cal.}$$

La différence est de 41,2 K./cal. dans le premier cas et de 40,3 K./cal. dans le deuxième, contre 41,3 K./cal. dans le cas de l'isooxyde. Ces effets thermiques se révèlent pratiquement identiques. On peut en conclure que les fonctions créées sur cette molécule par l'oxygène sont deux fonctions éthers-oxydes. Comme le mode de fixation de la première

de ces fonctions est déterminé par ce que nous savons de ses propriétés chimiques et physiques, la seule manière de créer une deuxième fonction identique dans la même molécule, consiste à disposer le deuxième atome d'oxygène, symétriquement, sur le noyau voisin, comme nous l'avons proposé.

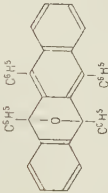
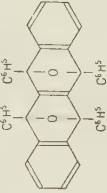
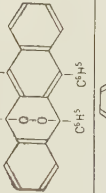
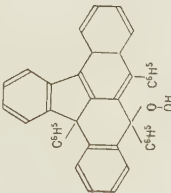
Oxydes dissociables. — Quant à l'oxyde dissociable, nous avons déjà fait remarquer que la quantité de chaleur dégagée reste faible, quand on la compare à celle que produit habituellement l'introduction d'une molécule d'oxygène dans une molécule d'hydrocarbure. Il ne faut pas oublier cependant que, d'après la formule même, cette molécule a maintenu l'union de ses deux atomes et n'échange avec le reste hydrocarboné que deux liaisons, comme le fait l'oxygène d'un oxyde d'éthylène, fixé également en pont sur deux atomes de carbone. Les échanges d'énergie, correspondant à la formation d'une pareille molécule, doivent être assez faibles, ce qui est bien en accord avec les résultats obtenus.

Il n'existe malheureusement, à notre connaissance, aucun produit analogue, étudié à ce point de vue, et qui aurait pu servir de terme de comparaison. Il n'a donc pas été possible, dans ce cas, de tirer, des résultats obtenus, des conclusions aussi nettes que dans les cas précédents. Pourtant le calcul théorique montre que la différence entre la chaleur de combustion expérimentale et $\Sigma(xy)$, c'est-à-dire la valeur de la caractéristique thermochimique du groupe de liaisons $C-O-O-C$, est égale à 47 K./cal.

Conclusion. — En résumé la thermochimie nous a permis de répondre à toutes les questions que nous lui avons posées, sauf à celle de la constitution des rubènes; mais sans doute n'est-elle pas encore suffisamment appropriée à la solution de problèmes de cette nature.

En revanche, elle nous a apporté des renseignements précieux sur la nature des liaisons de l'oxygène dans les oxydes dissociables et les oxydes intermédiaires tout en

TABLEAU V. — Montrant les relations entre les propriétés thermochimiques des oxydes de tétraarylnaphtacènes et leur constitution.

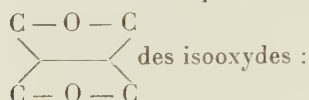
Substance	Formule brute	Formule développée	Qp trouvée	$\Sigma(xy)$	Différence $Qp - \Sigma(xy)$
Ether oxyde méthylique	C^3H^6O	$CH^3 - O - CH^3$	348	$6x = 316,2$	31,4
Monoxyde de Tétraphénylnaphtacène	$C^{12}H^{28}O$		5 018,8	$69y + 28x = 4 987,7$	31,1
Formal diméthylrique	$C^3H^6O^2$	$CH^3 - O - CH^2 - O - CH^3$	462,8	$8x = 821,6$	41,2
Isooxytétraphénylnaphtacène	$C^{12}H^{28}O^2$		4 978,1	$68y + 28x = 4 936,8$	41,7
Oxyde dissociable de Tétraphénylnaphtacène	$C^{12}H^{28}O^2$		5 035	$69y + 28x = 4 987,7$	47
Pseudooxytétraphénylnaphtacène	$C^{12}H^{28}O^3$		5 071,5	$70y + 27x = 4 985,9$	85,6

nous permettant de déterminer les caractéristiques thermo-chimiques des fonctions oxygénées étudiées et qui sont :

1° Caractéristique thermochimique de la liaison $C-O-C$ des monoxydes :

$$2z_M = 31 \text{ K./cal.}$$

2° Caractéristique thermochimique du système de liaisons



$$4z_1 = 41 \text{ K./cal.}$$

3° Caractéristique thermochimique du système de liaisons $C-O-O-C$ des oxydes dissociables :

$$2z_0 = 47 \text{ K./cal.}$$

L'ensemble des résultats numériques obtenus est représenté dans le tableau V.

1. LANDRIEU. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **37** (1925), 1340.
 2. Ch. MOUREU. — *C. R.*, **180** (1925), 557.
 3. Th. W. RICHARDS et H. S. DAVIS. — *Am. chem. Soc.*, **42** (1920), 1599.
 4. SWIETOSLAWSKI. — *Thermochemie*, édition française. Paris (1933), 152.
 5. A. WILLEMART. — *C. R.*, **187** (1928), 385.
 6. LEMOULT. — *J. Chim. Phys.*, **11** (1913), 813.
 7. ROTH et CESTLING. — *Ber.*, **46** (1913), 309.
 8. HUCKEL. — *Ber.*, **53** (1920), 1277.
 9. THOMSEN. — *Thermochem. Unters.*, **4**, 228. Leipzig, (1866).
 10. DELÉPINE. — *C. R.*, **131** (1900), 684.
-

CHAPITRE II

MAGNÉTOCHIMIE

Susceptibilité magnétique du tétraphénylnaphtacène et de son oxyde dissociable.

PARTIE THÉORIQUE

L'étude thermochimique nous a donc conduits à cette conclusion que la chaleur dégagée par la fixation photochimique de l'oxygène sur la molécule de tétraphénylnaphtacène, correspondait à une réaction normale et que, par conséquent, l'oxygène des oxydes dissociables était de l'oxygène lié normalement au reste de la molécule.

Un moyen très simple permettait de vérifier cette conclusion : la mesure de la susceptibilité magnétique de l'oxyde dissociable. En effet, la molécule d'oxygène libre se distingue de celle des autres éléments par une propriété particulière : celle d'être paramagnétique. Ce paramagnétisme lui vient de la présence de deux électrons non appareillés, qui en font un véritable biradical.

Dans les composés organiques, au contraire, l'oxygène est habituellement diamagnétique et se comporte comme un élément organique ordinaire. C'est pourquoi la magnétochimie, en nous donnant la possibilité d'apprécier le sens et la valeur de la susceptibilité de l'oxyde dissociable, nous permettait, par le fait même, de savoir si l'oxygène s'y comportait comme un élément organique, normal, combiné au reste de la molécule, ou comme un élément anormal, sim-

plement associé à cette molécule, et conservant son paramagnétisme, c'est-à-dire son individualité. Dans le premier cas, les résultats acquis par la thermochimie se trouvaient confirmés.

De plus les mesures envisagées permettaient d'élucider un autre point. On sait, en effet, que l'oxygène moléculaire se montre très peu réactif, malgré son caractère de radical double. Il ne se fixe rapidement que sur des substances renfermant un nombre impair d'électrons, et constituant, de ce fait, elles aussi, des radicaux libres paramagnétiques. Les autoxydations de Na, de NO^2 et du triphénylméthyle rentrent dans ce groupe de réactions.

L'oxydation des tétraarylnaphtacènes par l'oxygène atmosphérique se serait expliquée commodément de la même manière. Il aurait suffi, comme on l'a d'ailleurs supposé (1), que les tétraarylnaphtacènes fussent eux-mêmes des biradicaux, capables de se combiner à l'oxygène par simple compensation des spins des électrons non compensés dans chacune des molécules. Mais encore convenait-il de vérifier, comme je me suis proposé de le faire (2), qu'ils existaient bien sous la forme biradicale, et que leur susceptibilité magnétique réelle correspondait aux valeurs théoriques qu'on pouvait caculer pour cet état.

Enfin la question des relations entre les propriétés magnétiques de ces produits et leur constitution ne me paraissait pas dénuée d'intérêt. Les connaissances que l'on possède maintenant sur ce sujet, grâce aux travaux de P. Pascal (3), sont suffisamment étendues pour rendre de réels services dans la détermination de nombreuses constitutions. C'est pourquoi j'ai fait appel à elles, comme je l'ai fait dans le cas de la thermochimie, dans l'espoir d'y trouver un argument pour ou contre les formules successivement admises pour représenter la structure des rubènes.

C'est surtout sur le tétraphénylrubène et son oxyde dissociable qu'ont porté mes mesures. Mais pour avoir les termes

de comparaison nécessaires, je les ai fait précéder de la détermination de la susceptibilité de corps plus simples comme le diphényl-1.3-indène, le naphtalène, l'anthracène et le naphtacène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. *Technique*. — J'aurais voulu me servir, pour faire ces expériences, de la balance magnétique de P. Pascal, d'un maniement sûr et d'une grande précision surtout dans l'étude des corps diamagnétiques. Malheureusement il faut, avec cette balance, des quantités de substances bien supérieures à celles dont je disposais dans la plupart des cas. J'ai donc adopté la balance de Curie-Cheneveau, dont la sensibilité permet de travailler sur des quantités relativement faibles.

Mode opératoire. — Le principe de cet appareil (4) et la manière de l'utiliser ont déjà souvent été décrits; je n'insisterai donc pas sur ce point. Je ferai simplement remarquer que, pour avoir une plus grande régularité dans le mouvement de l'aimant, je provoquais son entraînement à l'aide d'un levier, relié, par l'intermédiaire d'une poulie, à un flotteur. Ce dernier était lui-même posé dans un vase rempli d'eau, dont le contenu s'écoulait à une vitesse constante, au moyen d'un robinet réglable fixé à la partie inférieure.

Calculs des résultats. — Les résultats sont calculés suivant la méthode de Curie et Cheneveau (4) exposée plus récemment par Cotton-Feytis (5). Elle conduit à l'expression :

$$Xs = -0,72 r \left[1 - 0,036 \left(\frac{1}{rd^2} - 1 \right) \right]$$

dans laquelle :

$$r = \frac{F_2 - f}{F_1 - f} \cdot \frac{m_1}{m_2},$$

F_2 = déviation du tube contenant la substance à étudier.

F_1 = déviation du tube contenant la substance étalon.

f = déviation du tube vide.

m_1 = masse du corps étalon.

m_2 = masse du corps à étudier.

d_2 = densité de la substance à étudier.

Précision des mesures. — Malgré la différence d'appareillage employé, j'ai obtenu une très bonne concordance entre les données de Pascal et mes propres résultats, dans les essais de contrôle faits sur des liquides, tel que le phénylacétylène.

Il n'en a malheureusement plus été de même avec les solides pulvérulents, qui m'ont toujours donné des valeurs notablement inférieures aux valeurs calculées. J'attribue cet écart surtout aux difficultés inhérentes à l'étude magnétochimique des solides pulvérulents. Pour ces derniers il est presque impossible de déterminer la masse spécifique. Si l'on emploie, dans ce but, la méthode la plus simple, qui consiste à peser, dans le tube à expérience même, le volume de substance destiné à être mis sur la balance magnétique et à le comparer au poids du même volume d'eau, on constatera que la densité varie avec le tassement du produit dans le tube. Celui-ci n'est jamais identique à lui-même dans deux expériences consécutives, ni même uniforme d'un bout à l'autre du tube. La hauteur exacte demeure à peu près impossible à déterminer, d'autant plus que beaucoup de produits s'électrisent quand on les frotte pour les réduire en poudre ou pour les tasser dans le tube.

D'autre part, comme le fait remarquer E. Muller (6), de nombreux auteurs ont constaté que la direction des cristaux avait elle-même une importance, et qu'il n'est pas sûr, même avec des produits finement pulvérisés, que l'arrangement des cristaux soit absolument quelconque dans le tube. C'est pourquoi on constate que le diamagnétisme des solides est souvent plus faible que celui des liquides ou des solutions et que, par exemple, celui de la benzoquinone solide

reste inférieur de 10 o/o à celui du même produit en solution benzénique (6).

Cela ne veut pas dire que la mesure de la susceptibilité d'une solution soit plus précise que celle du solide, car toutes les erreurs commises sur le solvant se reportent sur le corps dissous.

Si l'on joint à toutes ces causes d'incertitude celles qui tiennent à l'appareillage lui-même, et qu'a très bien mis en évidence Courty (7), on comprendra qu'il est peut-être illusoire de chercher, dans les calculs, une précision que l'expérience ne donne pas. C'est pourquoi j'ai négligé certaines corrections prévues dans la formule citée plus haut pour me servir de l'expression simplifiée :

$$X_s = \frac{F_2 - f}{F_1 - f} \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot (-0,72).$$

J'ai d'ailleurs vérifié que les résultats ainsi obtenus ne différeraient habituellement que d'environ 2 o/o des résultats calculés par l'emploi de la formule complète. Comme la précision des mesures elles-mêmes n'était guère que de l'ordre de 5 o/o, cette simplification m'a paru suffisamment justifiée.

II. RÉSULTATS

1° *Diphényl-1.3-indène*. $C^{21}H^{16}$. P. M. = 268.

Première série. — $m_2 = 0$ g. 490 ; $m_1 = 0$ g. 660 ; $F_2 = -111$; $F_1 = -170$; $f = -22$; $X_s \times 10^6 = -0,583$; $X_m = -1516 \times 10^{-7}$.

Deuxième série. — $m_2 = 0$ g. 524 ; $m_1 = 0$ g. 678 ; $F_2 = -115$; $F_1 = -175$; $f = -20$; $X_s \times 10^6 = -0,571$; $X_m = -1513 \times 10^{-7}$.

Moyenne : -1523×10^{-7} .

2° *Naphtalène*. $C^{10}H^8$. P. M. = 128.

$m_2 = 0$ g. 436 ; $m_1 = 0$ g. 660 ; $F_2 = -113$; $F_1 = -170$; $f = -22$; $X_s \times 10^6 = -0,677$; $X_m = -867 \times 10^{-7}$.

Pour le même produit Pascal indique -917×10^{-7} . L'écart entre les deux mesures atteint 5 o/o.

3° *Anthracène*. $C^{14}H^{10}$. P. M. = 178.

$m_2 = 0$ g. 347; $m_1 = 0$ g. 670; $F_2 = -94$; $F_1 = -175$; $f = -21$; $X_s \times 10^6 = -0,658$; $X_M = -1173 \times 10^{-7}$.

Valeur indiquée par Pascal : -1292×10^{-7} ; la concordance n'est ici que de l'ordre de 10 o/o.

4° *Naphtacène*. $C^{18}H^{12}$. P. M. = 228.

Première série de mesures. — $m_2 = 0$ g. 412; $m_1 = 0$ g. 660; $F_2 = -105$; $F_1 = -170$; $f = -20$; $X_s \times 10^6 = -0,655$; $X_M = -1494 \times 10^{-7}$.

Deuxième série de mesures. — $m_2 = 0$ g. 411; $m_1 = 0$ g. 678; $F_2 = -108$; $F_1 = -175$; $f = -21$; $X_s \times 10^6 = -0,662$; $X_M = -1510 \times 10^{-7}$.

La concordance entre les deux résultats est de l'ordre de 1 o/o. Valeur moyenne trouvée : -1502×10^{-7} .

5° *Tétraphénylnaphtacène*. $C^{42}H^{28}$. P. M. = 532.

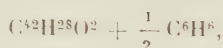
Première série de mesures. — $m_2 = 0$ g. 389; $m_1 = 0$ g. 660; $F_2 = -97$; $F_1 = -170$; $f = -20$; $X_s \times 10^6 = -0,627$; $X_M = -3335 \times 10^{-7}$.

Deuxième série de mesures. — $m_2 = 0$ g. 414; $m_1 = 0$ g. 678; $F_2 = -102$; $F_1 = -175$; $f = -20$; $X_s \times 10^6 = -0,627$; $X_M = 3335 \times 10^{-7}$.

Les deux mesures donnent exactement les mêmes résultats.

6° *Oxyde dissociable de tétraphénylnaphtacène*.

Le produit utilisé a été purifié par recristallisation dans le benzène. La formule brute à considérer est donc :



qui correspond à un poids moléculaire de 603.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Première série d'expériences. — $m_2 = 0 \text{ g. } 360$; $m_1 = 0 \text{ g. } 660$; $F_2 = -92$; $F_1 = -170$; $f = -22$; $X_s \times 10^6$ (produit + benzène) $= -0,624$; X_M (produit + benzène) $= -3764 \times 10^{-7}$.

Deuxième série d'expériences. — $m_2 = 0 \text{ g. } 342$; $m_1 = 0 \text{ g. } 660$; $F_2 = -87$; $F_1 = -170$; $f = -20$; $X_s \times 10^6$ (produit + benzène) $= -0,620$; X_M (produit + benzène) $= -3738 \times 10^{-7}$.

Troisième série d'expériences. — $m_2 = 0 \text{ g. } 368$; $m_1 = 0 \text{ g. } 675$; $F_2 = -94$; $F_1 = -175$; $f = -21$; $X_s \times 10^6$ (produit + benzène) $= -0,625$; X_M (produit + benzène) $= -3768 \times 10^{-7}$.

De ces valeurs il faut retirer la susceptibilité d'une demi-molécule de benzène, qui est égale à -277×10^{-7} . On obtient alors, pour les trois séries, les résultats : -3487×10^{-7} ; -3461×10^{-7} ; -3491×10^{-7} . Valeur moyenne : $X_M = -3480 \times 10^{-7}$.

MAGNÉTOCHIMIE ET CONSTITUTION

Magnétochimie et constitution bisindénique des rubènes. — Lorsqu'on calcule, d'après la systématique de Pascal, la susceptibilité magnétique du tétraphénylrubène, en s'appuyant sur une formule bisindénique, on trouve pour la susceptibilité moléculaire la valeur -3608×10^{-7} , alors que la valeur expérimentale est de -3335×10^{-7} . L'écart entre les deux chiffres est de 7,5 o/o. Assez important, il ne dépasse pas toutefois la limite d'erreur que nous avons indiquée.

Malheureusement, les termes de comparaison, auxquels on devrait pouvoir se référer, font presque complètement défaut. Seul l'indène a été étudié par P. Pascal (8), au cours d'un travail général sur la susceptibilité magnétique des composés organiques. Il avait trouvé pour ce produit la valeur $-847,6 \times 10^{-7}$, alors que le calcul donne -850×10^{-7} . La concordance était donc parfaite, et il devenait évident que la

systématique employée s'appliquait aux dérivés indéniques simples, sans exiger de terme de correction.

Pourtant on ne peut en déduire qu'il doit en aller de même avec le tétraphénylrubène. Les particularités de structure de ce produit pourraient très bien amener des perturbations dans ses propriétés magnétiques; et comme rien ne permet de prévoir ni leur sens ni leur grandeur, il faut renoncer à tirer, des mesures présentées ici, une conclusion quelconque pour ou contre la formule bisindénique des rubènes.

Magnétochimie et constitution naphtacénique des rubènes. — Le calcul de la susceptibilité magnétique théorique de ces mêmes produits, considérés comme dérivés naphtacéniques, conduit à des conclusions plus nettes. Dans la série naphtacénique, en effet, tous les termes ont été étudiés du point de vue magnétochimique, depuis le benzène jusqu'au dibenzo-anthracène.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus par les différents expérimentateurs, et ceux que l'on obtient par application de la loi d'additivité de Pascal. On voit que, à partir du naphthalène, tous mes résultats sont inférieurs de 8 o/o aux résultats calculés. Dans le cas du dibenzoanthracène, étudié par Müller (6), l'écart atteint même 14 o/o.

On pourrait attribuer ces divergences à des erreurs expérimentales; mais il est peu probable qu'une erreur expérimentale se répète avec une telle régularité, d'autant plus que les chiffres donnés sont des moyennes, obtenues à la suite d'un très grand nombre de mesures. Il nous paraît préférable de les attribuer à une perturbation systématique, due à la condensation des noyaux.

Cette explication introduirait dans les calculs un nouveau facteur de correction, indépendant de ceux déjà établis par P. Pascal. Ce facteur aurait, en chiffres arrondis, les valeurs suivantes :

Naphtalène	+	50
Anthracène	+	100
Naphtacène	+	150
Dibenzoanthracène . .	+	300

Comme on le voit, il augmenterait presque proportionnellement au nombre de noyaux condensés, sauf pour le dernier cas; mais on remarquera que celui-ci a été étudié par d'autres auteurs, dans des conditions nécessairement différentes des miennes.

Si l'on veut bien admettre le facteur de correction proposé, la valeur trouvée pour la susceptibilité magnétique du représentant le plus typique des rubènes s'accorde bien avec une formule naphtacénique, puisqu'on aura $X_M = 3\,335 + 150 = 3\,485$, contre 3 610 calculé.

Pourtant, étant donné qu'en dernière analyse cet accord ne dépasse pas celui que l'on obtient avec la formule bisindénique, et que, pour l'étude de cette dernière, les renseignements nécessaires nous manquent, nous sommes obligés d'avouer qu'à l'heure actuelle la magnétochimie ne permet pas, elle non plus, de choisir de façon absolue entre les deux formules. Cet aveu n'a rien de surprenant, puisque une méthode réputée pour rendre habituellement de très grands services dans ce genre de recherches, je veux dire l'étude aux rayons X, a permis récemment à Taylor (9) de confirmer la formule bisindénique, et à Bergmann et Herlinger (10) la formule naphtacénique.

Magnétochimie et forme biradicale des tétraarylnaphtacènes. — On sait que, suivant les idées de Lewis (11), confirmées d'ailleurs par un certain nombre de travaux expérimentaux (12), les radicaux libres doivent être paramagnétiques, parce qu'ils contiennent des atomes de C trivalents, renfermant un ou plusieurs électrons à spins non compensés. A chacun de ces électrons correspond une susceptibilité positive d'environ $12\,600 \times 10^{-7}$.

TABLEAU I. — Magnétisme et constitution naphtacénique des Rubènes.

Produit	Formule développée	X_M calculé	X_M trouvé	Différence X_M calculé — X_M trouvé
Benzène C_6H_6		6 C — 360 6 H — 175,8 6 C mononucl. — 14,4	— 551×10^{-7} (Pascal)	
Naphtalène $C_{10}H_8$		10 C — 600 8 H — 234,4 2 C binucl. — 19,2 — 61,4 — 915×10^{-7}	— 910×10^{-7} (Pascal) — 867×10^{-7} (Enderlin)	+ 48 = 5 o/o
Anthracène $C_{14}H_{10}$		14 C — 840 10 H — 293 10 C mononucl. — 24 4 C binucl. — 122,8 — $1\ 279,8 \times 10^{-7}$	— $1\ 292 \times 10^{-7}$ (Pascal) — $1\ 173 \times 10^{-7}$ (Enderlin)	+ 106 = 8 o/o
Naphtacène $C_{16}H_{12}$		18 C — 1\ 081 12 H — 351 12 C mononucl. — 28,8 6 C binucl. — 184,2 — $1\ 644 \times 10^{-7}$	— $1\ 502 \times 10^{-7}$ (Enderlin)	+ 142 = 8,5 o/o
Tétraphénylnaphtacène $C_{32}H_{28}$		42 C — 2\ 520 28 H — 820 36 C mononucl. — 86,4 6 C binucl. — 184,2 — $3\ 610,6 \times 10^{-7}$	— $3\ 470 \times 10^{-7}$ (Muller) — $3\ 335 \times 10^{-7}$ (Enderlin)	+ 140 = 4 o/o + 275 = 8 o/o
Dibenzoanthracène $C_{24}H_{18}$		22 C — 1\ 320 14 H — 410 14 C mononucl. — 33,6 8 C binucl. — 245,6 — $2\ 009,2 \times 10^{-7}$	— $1\ 720 \times 10^{-7}$ (Muller)	+ 289 = 14 o/o

Une substance organique possédant deux valences libres devrait donc normalement accuser une susceptibilité positive, deux fois plus grande, soit : $25\,200 \times 10^{-7}$, diminuée de la somme des susceptibilités diamagnétiques des autres éléments composant la molécule. Comme cette somme demeure toujours très faible par rapport au paramagnétisme énorme des électrons non compensés, les radicaux libres organiques seront nécessairement doués de propriétés paramagnétiques prononcées. C'est pourquoi, si, à l'état solide ou en solution, les carbones triarylméthyliques des tétraarylnaphtacènes étaient susceptibles de donner lieu à des phénomènes de dissociation même partiels, il devait être facile de les mettre en évidence par la mesure de la susceptibilité magnétique.

Plusieurs auteurs, en particulier E. Muller (13) et ses collaborateurs, de même que S. Allard (14) se sont attachés à l'étude de problèmes de ce genre. Presque tous les hydrocarbures réputés être des radicaux libres ont été examinés par eux; mais on a constaté que la plupart ne possédaient aucune propriété paramagnétique et devaient être regardés comme des composés à valences normales.

C'est à cette même conclusion que conduit la valeur trouvée pour le tétraphénylnaphtacène. A l'état sec, celui-ci n'accuse pratiquement aucune propriété paramagnétique; il n'est donc pas dissocié. Dans une étude parallèle à la mienne, Muller (6) est arrivé à un résultat identique, même avec un produit dissous dans le benzène.

Cela ne préjuge évidemment rien de la forme sous laquelle ce produit réagit, en solution, dans les réactions photochimiques. Mais il reste que la formule biradicale envisagée par Ch. Dufraisse (1), pour expliquer la formation et la dissociation de l'oxyde dissociable, ne peut correspondre qu'à des états intermédiaires instables.

Magnétochimie et nature de l'oxygène des oxydes dissociables. — La magnétochimie permet de répondre aussi

nettement à la question de la nature de l'oxygène dans l'oxyde dissociable.

Si l'on compare, en effet, la valeur trouvée pour la susceptibilité moléculaire de cet oxyde à la valeur calculée pour l'hydrocarbure, on trouve bien que l'oxyde accuse un certain paramagnétisme :

$$3\,611 - 3\,480 = 131.$$

Mais celui-ci restant du même ordre de grandeur que celui qu'on trouve avec les hydrocarbures eux-mêmes, il ne peut être imputé à l'oxygène.

Si, au contraire, comme il est plus logique de le faire, on compare entre elles les valeurs expérimentales trouvées pour l'hydrocarbure et l'oxyde dissociable, on constate que l'oxyde est un peu plus diamagnétique que l'hydrocarbure. Cela veut dire que l'oxygène s'y comporte comme il a l'habitude de le faire dans les composés organiques. La différence observée :

$$-3\,480 + 3\,335 = -145 \text{ unités}$$

représente 5 o/o du diamagnétisme total de la molécule. Cette valeur correspond à peu près au double de celle qu'indique P. Pascal pour la molécule d'oxygène d'une fonction acide, laquelle, de toutes les fonctions oxygénées, possède le diamagnétisme le plus fort.

Elle reste, malgré tout, de l'ordre de grandeur d'une fonction oxygénée normale, et représente, par conséquent, le module de correction, correspondant à l'oxygène d'une molécule d'oxyde organique dissociable, dans laquelle, l'oxygène est fixé en pont sur deux carbones triarylméthyliques.

En conséquence, confirmant les données de la thermochimie, les mesures magnétiques tendent à établir que l'oxygène des oxydes dissociables de tétraarylnaphtacènes est lié au substrat organique par des liaisons normales.

1. Ch. DUFRAISSE. — *Bull. Soc. Chim.*, **53** (1933), 837.

2. L. ENDERLIN. — *C. R.*, **200** (1935), 912.

3. P. PASCAL. — *Ann. de Chimie* [8], **19** (1910), 5; **25** (1912), 289; **29** (1913), 218.
 4. CURIE et CHENEVEAU. — *J. de Physique* [4], **2** (1903), 796.
 5. COTTON-FEYTISS. — *Ann. de Chimie* [10], **4** (1925), 9.
 6. E. MULLER et I. MULLER-RODLOFF. — *Lieb. Ann.*, **517** (1935), 134.
 7. COURTY. — *Thèse Paris* (1935).
 8. P. PASCAL. — *Ann. de Chimie* [8], **25** (1912), 327.
 9. TAYLOR. — *Zeitschr. Kristallogr. Mineral, Petrogr.*, Part. A, **93** (1936), 151.
 10. BERGMANN et GERLINGER. — *J. Chem. Physics* [4] (1936), 532.
 11. LEWIS. — *Chem. Reviews*, **1** (1924), 231.
 12. Voir en particulier : TAYLOR. *Am. Chem. Soc.*, **48** (1926), 854.
 13. MULLER et collaborateurs ; voir en particulier : *Ber.*, **69** (1936), 2164.
 14. S. ALLARD. — *C. R.*, **199** (1934), 423, 1125.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Magnétochimie
et constitution des corps organiques.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 11 Janvier 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD.

